



## **TUGAS AKHIR**

# **SINTESIS DAN KARAKTERISASI *ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8* PADA PENDUKUNG SILIKA MESOPORI**

**ACHMAD RIZAL FIRMANY**  
**NRP. 1413 100 010**

**Dosen Pembimbing**  
**Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.**  
**Drs. Muhammad Nadjib M., M.S.**

**JURUSAN KIMIA**  
**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**  
**INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER**  
**SURABAYA**  
**2017**



## **FINAL PROJECT**

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8 ON MESOPOROUS SILICA SUPPORT**

**ACHMAD RIZAL FIRMANY**  
**NRP. 1413 100 010**

**Advisor Lecturer**  
**Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.**  
**Drs. Muhammad Nadjib M., M.S.**

**CHEMISTRY DEPARTMENT**  
**FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES**  
**INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER**  
**SURABAYA**  
**2017**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI *ZEOLITIC*  
*IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8* PADA PENDUKUNG  
SILIKA MESOPORI**

**TUGAS AKHIR**

Disusun sebagai syarat untuk memperoleh  
Gelar Sarjana Program Studi S-1

Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember  
Surabaya

Disusun Oleh :

**ACHMAD RIZAL FIRMANY**  
**NRP. 1413 100 010**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INATITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2017**

## LEMBAR PENGESAHAN

### SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8 PADA PENDUKUNG SILIKA MESOPORI

#### TUGAS AKHIR

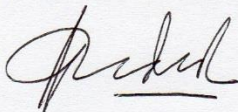
Oleh :

**ACHMAD RIZAL FIRMANY**  
NRP. 1413 100 010

Surabaya, 27 Januari 2017

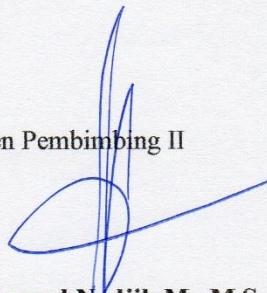
Menyetujui,

Dosen Pembimbing I

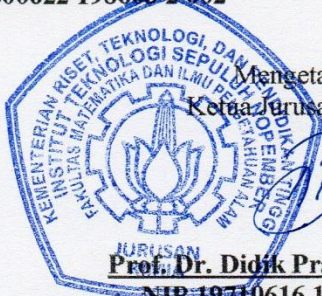


**Dra. Ratna Edianti, MS., Ph.D.**  
NIP. 19600622 198603 2 002

Dosen Pembimbing II



**Drs. Muhammad Nadjib M., M.S.**  
NIP. 19560127 198803 1 001



Mengetahui,  
Ketua Jurusan Kimia

**Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc**  
NIP. 19710616 199703 1 002

# **SINTESIS DAN KARAKTERISASI *ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8* PADA PENDUKUNG SILIKA MESOPORI**

**Nama Mahasiswa** : Achmad Rizal Firmany  
**NRP** : 1413 100 010  
**Jurusan** : Kimia ITS  
**Pembimbing** : Dra. Ratna Edianti, MS., Ph.D.  
Drs. Muhammad Nadjib M., M.S.

## **ABSTRAK**

ZIF-8 (*Zeolitic Imidazolate Frameworks-8*) dan ZIF-8 pada pendukung silika mesopori (ZIF-8/AM) dengan variasi massa Al-MCM-41 telah berhasil disintesis dengan metode solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam. Padatan yang diperoleh dikarakterisasi dengan instrumen XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, dan Adsorpsi-desorpsi nitrogen. Hasil XRD menunjukkan bahwa material hasil sintesis memiliki puncak karakteristik yang sama dengan ZIF-8 pada  $2\theta = 7,30^\circ$  ;  $10,33^\circ$  ;  $12,56^\circ$  ;  $16,45^\circ$  dan  $17,99^\circ$ . Spektra FTIR ZIF-8 menunjukkan puncak serapan yang sama dengan ZIF-8 referensi. Material ZIF-8 dan ZIF-8/AM100 memiliki morfologi yang sama, yaitu bentuk kotak . ZIF-8 memiliki luas permukaan sebesar 826,017 m<sup>2</sup>/g dan stabil hingga suhu 294 °C. Sedangkan ZIF-8/AM100 memiliki luas permukaan lebih tinggi dibandingkan dengan ZIF-8, yaitu sebesar 1059,265 m<sup>2</sup>/g dan stabil hingga suhu 304 °C.

**Kata kunci** : *Metal Organic Framework*, ZIF-8, Al-MCM-41, Sintesis Solvotermal.

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK-8 ON MESOPOROUS SILICA SUPPORT**

**Name** : Achmad Rizal Firmany  
**NRP** : 1413 100 010  
**Department** : Chemistry ITS  
**Advisor Lecturer** : Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D  
Drs. Muhammad Nadjib M., M.S.

## **ABSTRACT**

ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Frameworks-8) and ZIF-8 on mesoporous support (ZIF/AM) with mass variation of Al-MCM-41 have been successfully synthesized by solvothermal method at 120 °C for 24 h. The samples were characterized by XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, and nitrogen adsorption-desorption instruments. Result of XRD showed that synthesized materials had characteristic peaks same with characteristic peaks of ZIF-8 at  $2\theta = 7,30^\circ$  ;  $10,33^\circ$  ;  $12,56^\circ$  ;  $16,45^\circ$  dan  $17,99^\circ$ . The FTIR spectra of ZIF-8 had same peak with ZIF-8 reference. ZIF-8 and ZIF-8/AM100 had a square shape. The surface area of ZIF-8 was 826,017 m<sup>2</sup>/g and stable up to 294 °C. While the surface area of ZIF-8 was higher than ZIF-8, that was 1059,265 m<sup>2</sup>/g and stable up to 304 °C.

**Keyword** : Metal Organic Framework, ZIF-8, Al-MCM-41  
Solvothermal synthesis

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT karena atas rahmat dan hidayah-Nya sehingga Tugas Akhir yang berjudul **“Sintesis dan Karakterisasi Zeolitic Imidazolate Framework-8 pada Pendukung Silika Mesopori.”** dapat diselesaikan dengan baik. Tulisan ini tidak akan terwujud dengan baik tanpa bantuan dan dukungan dari semua pihak. Untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada :

1. Dra. Ratna Edianti, MS., Ph.D. dan Drs. Muhammad Nadjib M., M.S. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penelitian dan penyusunan naskah Tugas Akhir ini.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc., selaku ketua jurusan kimia atas fasilitas yang telah diberikan di jurusan Kimia sehingga tugas akhir ini dapat diselesaikan dengan baik.
3. Drs. Djarot Sugiarso K.S. MS, selaku dosen wali atas semua arahan yang diberikan.
4. Dosen beserta karyawan Jurusan Kimia FMIPA ITS yang telah membantu.
5. Bapak, Ibu dan adik-adik yang memberikan motivasi dan doa yang tiada henti.
6. Teman-teman mahasiswa Kimia FMIPA angkatan 2013 serta teman-teman kimia umumnya yang telah memberikan semangat untuk mengerjakan tugas akhir ini.
7. Semua pihak yang telah membantu terselesaikannya naskah tugas akhir yang tidak mungkin saya sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah Tugas Akhir ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun. Semoga Tugas Akhir ini memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 27 Januari 2017

Penulis

*Karya ini kupersembahkan untuk Ibu, Bapak, adik-  
adikku  
Dosen pembimbing dan penguji  
Keluarga kecilku ANORTHITE  
Dosen dan karyawan jurusan kimia  
serta seluruh teman-teman kimia yang selalu memotivasi*



## DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK .....	v
ABSTRACT .....	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI .....	ix
DAFTAR GAMBAR .....	xii
DAFTAR TABEL .....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN .....	xv
BAB I PENDAHULUAN .....	1
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	4
1.3 Batasan Masalah.....	4
1.4 Tujuan.....	4
1.5 Manfaat.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 <i>Metal Organic Framework</i> .....	7
2.2 <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)</i> .....	9
2.3 <i>Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8)</i> .....	10
2.4 Sintesis ZIF-8 .....	12
2.5 Pengaruh Penambahan Zat Aditif pada Sintesis ZIF-8 .....	14
2.6 Pengaruh Penambahan Ion Logam atau Senyawa Lain pada MOF .....	15
2.7 Komposit .....	16
2.7.1 Komposit Cu-BDC/MCM-41 .....	17

2.7.2 Komposit ZIF-8/TEOS .....	18
2.7.3 Komposit CuBTC/SBA-15 .....	20
2.8 Silika Mesopori .....	21
2.9 Tinjauan Instrumen.....	26
2.9.1 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD) .....	26
2.9.2 <i>Scanning Electron Microscope</i> (SEM) .....	28
2.9.3 <i>Energy Dispersive X-ray</i> (EDX).....	29
2.9.4 <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR) .....	29
2.9.5 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen .....	31
2.9.6 <i>Thermal Gravimetry Analysis</i> (TGA) .....	34
BAB III METODOLOGI PERCOBAAN .....	37
3.1 Alat dan Bahan .....	37
3.1.1 Alat .....	37
3.1.2 Bahan .....	37
3.2 Prosedur.....	37
3.2.1 Sintesis ZIF-8.....	37
3.2.2 Sintesis ZIF-8/Al-MCM-41 .....	38
3.3 Karakterisasi Hasil Sintesis ZIF-8.....	38
3.3.1 <i>X-Ray Diffraction</i> .....	38
3.3.2 <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR) .....	39
3.3.3 <i>Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX) .....	39
3.3.4 <i>Thermal Gravimetric Analysis</i> (TGA).....	39
3.3.5 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen .....	40
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	41
4.1 Sintesis ZIF-8 .....	41

4.2 Karakterisasi Material Hasil Sintesis.....	45
4.2.1 Karakterisasi dengan Difraksi Sinar-X (XRD).....	45
4.2.2 Karakterisasi dengan Spektrofotometer <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR).....	52
4.2.3 Karakterisasi dengan <i>Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX) .....	55
4.2.4 Karakterisasi dengan <i>Thermal Gravimetric Analysis</i> (TGA) .....	62
4.2.5 Hasil Karakterisasi dengan Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen .....	64
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN .....	69
5.1 Kesimpulan.....	69
5.2 Saran.....	69
DAFTAR PUSTAKA.....	71
LAMPIRAN .....	79
BIODATA PENULIS.....	97

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Struktur MOF .....	9
Gambar 2.2 Struktur kristal ZIF-8 dengan difraksi sinar-x kristal tunggal.....	11
Gambar 2.3 Sudut jembatan dalam logam dengan imidazol (1) dan zeolit (2) .....	12
Gambar 2. 4 Skema sintesis material komposit.....	16
Gambar 2. 5 Isoterm adsorpsi-desorpsi N <sub>2</sub> Cu(BDC)/MCM41...	17
Gambar 2. 6 Skema sintesis MOF dalam MCM-41 .....	18
Gambar 2. 7 Adsorpsi-desorpsi N <sub>2</sub> dengan rasio silika/ZIF-8.....	19
Gambar 2. 8 TGA ZIF-8/TEOS dengan rasio berbeda.....	19
Gambar 2. 9 Difraktogram XRD komposit Cu-BTC/SBA 15 (1-4) dan Cu-BTC referensi .....	20
Gambar 2. 10 Isoterm adsorpsi-desorpsi N <sub>2</sub> Cu-BTC/SBA-15 ...	21
Gambar 2. 11 XRD MCM-41 .....	24
Gambar 2. 12 Spektrum IR MCM-41 .....	25
Gambar 2. 13 SEM MCM-41 .....	25
Gambar 2. 14 Adsorpsi-desorpsi N <sub>2</sub> MCM-41 .....	26
Gambar 2. 15 Difaraktogram ZIF-8 .....	28
Gambar 2. 16 SEM dari ZIF-8.....	29
Gambar 2. 17 Spektrum FTIR ZIF-8.....	30
Gambar 2. 18 Klasifikasi isoterm adsorpsi-desorpsi .....	33
Gambar 2. 19 Isoterm adsorpsi-desorpsi N <sub>2</sub> pada ZIF-8 .....	34
Gambar 2. 20 Termogram TGA ZIF-8.....	35
 Gambar 4. 1 Reaksi pembentukan ZIF-8.....	 42
Gambar 4.2 Hasil sintesis ZIF-8, ZIF-8/AM50, ZIF-8/AM100, ZIF-8/AM200, ZIF-8/AM 400 setelah pemanasan .	44
Gambar 4. 3 ZIF-8 murni dan ZIF-8 hasil sintesis dengan variasi penambahan Al-MCM-41 .....	44
Gambar 4. 4 Massa ZIF-8 dengan penambahan Al-MCM-41 .....	45
Gambar 4. 5 Difraktogram XRD ZIF-8 hasil sintesis (1:2) dan ZIF-8 hasil referensi.....	47
Gambar 4.6 Difraktogram Al-MCM-41 Si/Al=15.....	48

Gambar 4. 7 Difraktogram ZIF-8 hasil sintesis dengan variasi penambahan Al-MCM-41 .....	49
Gambar 4. 8 Spektra FTIR ZIF-8 dan ZIF-8/AM100 .....	52
Gambar 4. 9 Ilustrasi unit ZIF-8.....	54
Gambar 4. 10 SEM ZIF-8.....	57
Gambar 4. 11 SEM ZIF-8/AlM100.....	58
Gambar 4. 12 Mapping SEM EDX ZIF-8 .....	59
Gambar 4. 13 Mapping SEM-EDX ZIF-8/AM100 .....	60
Gambar 4. 14 Termogram ZIF-8 .....	62
Gambar 4. 15 Termogram ZIF-8/AM100 .....	63
Gambar 4. 16 Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi N <sub>2</sub> material hasil sintesis.....	65
Gambar 4. 17 Distribusi ukuran pori dengan metode HK.....	66

## DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Komposisi unit penyusun ZIF .....	10
Tabel 2. 2 Kondisi operasional dalam sintesis ZIF-8 .....	14
Tabel 4. 1 Notasi material hasil sintesis .....	43
Tabel 4. 2 Pola diafraktogram ZIF-8 hasil sintesis dan referensi .....	50
Tabel 4. 3 Derajat kristalinitas ZIF-8 hasil sintesis .....	51
Tabel 4. 4 Pita serapan ZIF-8 dengan penambahan Al-MCM-41 .....	55
Tabel 4. 5 Perbandingan persentase berat (% berat) unsur-unsur penyusun padatan hasil sintesis .....	61
Tabel 4. 6 Nilai kestabilan termal dan persentase pengurangan massa pada masing-masing sampel .....	64
Tabel 4. 7 Luas permukaan, diameter pori rata-rata dan volume pori .....	67

## DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A	: SKEMA KERJA.....	79
LAMPIRAN B	: PERHITUNGAN MASSA REAKTAN.....	83
LAMPIRAN C	: PERHITUNGAN KRISTALINITAS.	84
LAMPIRAN D	: DIFRAKSI SINAR X.....	85
LAMPIRAN E	: HASIL FTIR.....	88
LAMPIRAN F	: HASL SEM-EDX.....	90
LAMPIRAN G	: HASIL TGA.....	92
LAMPIRAN H	: ADSORPSI-DESORPSI N <sub>2</sub> .....	94

**“ Halaman sengaja dikosongkan”**



# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

*Metal Organic Framework* (MOF) merupakan material berpori yang saat ini menarik untuk diteliti, karena memiliki keunggulan dibandingkan dengan material berpori lainnya. MOF merupakan senyawa kristal hibrida organik-anorganik yang terbentuk dari kluster ion logam dengan linker organik yang bervariasi (Choi dkk., 2008). Variasi dari logam dan ligan anorganik tersebut menghasilkan MOF yang memiliki bentuk, struktur, topografi, sifat fisik dan sifat kimia yang berbeda. Selain itu, MOF memiliki luas permukaan yang besar ( $800 - 1100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) serta struktur kristal dan ukuran pori yang dapat diatur (Furukawa dkk., 2007; Lewellyn dkk., 2008).

Selain memiliki kelebihan, MOF juga memiliki kekurangan yaitu stabilitas termalnya yang rendah, sekitar  $350 - 400^\circ\text{C}$  (Cavka dkk., 2008). Stabilitas termal dipengaruhi oleh ikatan antara ion logam dengan ligananya (Zhao dkk., 2013). Stabilitas termal MOF dapat ditingkatkan dengan cara penambahan ion logam atau senyawa lain. Ion logam yang sering digunakan untuk peningkatan stabilitas termal MOF berasal dari golongan logam transisi seperti kobalt, nikel, tembaga, timah dan logam transisi yang lain. Selain penambahan ion logam, penambahan senyawa lain, seperti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  dan AgI juga dapat digunakan untuk peningkatan stabilitas termal MOF (Xie dkk., 2012). Penggunaan senyawa lain dalam sintesis MOF telah dilakukan oleh Sha dkk. (2014) yaitu penambahan AgI pada MOF jenis UIO-66.

Ukuran pori MOF juga berpengaruh terhadap aplikasinya. MOF yang memiliki ukuran pori yang kecil dapat menyebabkan masalah pada laju difusi adsorpsi (Kondo dkk., 2012). Upaya untuk meningkatkan pori dari MOF dapat dilakukan dengan penambahan silika mesopori sebagai pendukung (*support*). Silika mesopori merupakan material yang mempunyai stabilitas termal yang tinggi

dan material yang baik sebagai pendukung. Silika mesopori memiliki luas permukaan  $>700 \text{ m}^2/\text{g}$  dan volume pori mencapai 70% (Beck dkk., 1992). Adapun contoh dari silika mesopori adalah MCM-41, MCM-48, ZSM-5, dan SBA-15. Seiring dengan berkembangnya penelitian, material mesopori jenis MCM-41 telah dimodifikasi dengan adanya *doping* logam Al, sehingga notasinya menjadi Al-MCM-41. Masuknya logam Al ke dalam struktur mesopori MCM-41 dapat meningkatkan sisi keasamannya (Endud dkk., 1998).

Penggunaan material mikropori dan mesopori secara bersamaan dalam reaksi sintesis MOF, dapat menghasilkan material baru yang memiliki struktur pori bimodal dengan luas permukaan yang besar, sehingga dapat memperluas aplikasi dari MOF (Kondo dkk., 2012). Ukuran pori dari MOF memberikan ukuran dan bentuk yang selektif, sehingga material berukuran mikro dapat teradsorp dan terdispersi dalam material mesopori. Penggunaan silika mesopori pada sintesis MOF telah dilaporkan oleh Kondo dkk. (2012) yaitu pada sintesis CuBTC (HKUST-1). Silika mesopori yang digunakan adalah SBA-15. Material HKUST-1 yang dihasilkan memiliki grafik adsorpsi-desorpsi nitrogen sesuai dengan tipe IV yang menunjukkan bahwa material memiliki pori mesopori dengan total volume porinya adalah 0,38-0,87 mL/g.

Salah satu jenis MOF yang banyak dikembangkan oleh peneliti adalah *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF). ZIF merupakan jenis MOF yang mempunyai struktur tetrahedral menyerupai topologi zeolit (Karagiardi dkk., 2012). Karena kemiripan struktur dengan zeolit tersebut, ZIF mempunyai sifat yang menyerupai zeolit, diantaranya struktur intrakristalin dan luas permukaan yang besar, serta kestabilan termal dan kimia yang baik. Perbedaan antara ZIF dan zeolit adalah pada komponen penyusunnya. Zeolit terbentuk dari silika dan alumina yang dijembatani oleh atom oksigen, sedangkan pada ZIF posisi silika dan alumina digantikan oleh logam transisi, seperti  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  yang dijembatani oleh imidazol (Phan dkk., 2011).

*Zeolitic Imidazolate Framework-8* (ZIF-8) merupakan salah satu jenis ZIF yang memiliki kerangka struktur berbentuk sodalit (SOD). ZIF-8 terbentuk dari interaksi ion logam  $\text{Zn}^{2+}$  dengan atom N dari ligan imidazol yang terdeprotonasi untuk membentuk kerangka yang khas (Pan dkk., 2010). Adanya pori-pori berukuran nano dan ligan-ligan organik dalam struktur ZIFs menjadikan ZIF-8 memiliki kestabilan kimia yang bagus (Li dkk., 2012). ZIF-8 dapat disintesis dengan metode hidrotermal atau solvotermal. Sintesis ZIF-8 dengan metode solvotermal telah berhasil dilakukan dalam pelarut metanol dengan perbandingan logam dan ligan 1:8 pada suhu ruang, 100°C dan 150°C (Cravillon dkk., 2009; Venna dkk., 2010). Sintesis ZIF-8 dalam pelarut DMF juga telah dilakukan oleh Nadifah dan Edianti (2015) dengan beberapa variasi perbandingan mol logam dan ligan, yaitu 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:2,5 dan 1:3 pada suhu 120 °C. ZIF-8 dengan kristalinitas tinggi dan morfologi permukaan paling teratur didapatkan pada perbandingan mol logam dan ligan sebesar 1:2. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Zhang dkk., (2011) diketahui bahwa ZIF-8 memiliki kurva isoterm yang sesuai dengan tipe I yang menunjukkan material berukuran mikro.

Berdasarkan uraian diatas, pada penelitian ini disintesis ZIF-8 pada pendukung silika mesopori berupa Al-MCM-41 untuk meningkatkan stabilitas termal dan luas permukaan material. Sintesis ZIF-8 dilakukan dengan metode solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam dalam pelarut *N,N*-dimetil formamida. Kondisi ini merupakan kondisi optimum dalam pembentukan kristal ZIF-8 yang didasarkan pada penelitian Sulistiyo (2013). Pada penelitian ini dilakukan variasi massa Al-MCM-41 yaitu 50, 100, 200 dan 400 mg untuk mengetahui pengaruh penambahan Al-MCM-41 terhadap luas permukaan dan stabilitas termal dari ZIF-8. Pemilihan jumlah masa Al-MCM-41 tersebut, didasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Arfy (2016).

## 1.2 Rumusan Masalah

Material ZIF-8 yang diteliti oleh He dkk. (2013), memiliki luas permukaan yang besar. Ukuran pori berdasarkan adsorpsi-desorpsi nitrogen menunjukkan grafik tipe 1 yang merupakan material mikropori. Menurut Kondo dkk. (2012), penambahan Al-MCM-41 mampu membentuk pori bimodal. Pori bimodal merupakan pori yang terbentuk dari material mikropori dan mesopori. ZIF-8 yang bersifat mikropori akan tumbuh dipermukaan Al-MCM-41 yang bersifat mesopori, sehingga diharapkan dapat menambah luas permukaan ZIF-8. ZIF-8 mempunyai kestabilan termal sekitar 250 – 400 °C (Nguyen dkk., 2012), sedangkan Al-MCM-41 mempunyai kestabilan termal lebih tinggi, yaitu mencapai 750 °C (Ortiz dkk., 2012). Penambahan Al-MCM-41 menyebabkan terjadinya interaksi secara Van der Waals antara ZIF-8 dengan permukaan Al-MCM-41, sehingga diharapkan mampu menambah kestabilan termal ZIF-8. Oleh karena itu, dalam penelitian ini dilakukan sintesis ZIF-8 dan ZIF-8/Al-MCM-41 dengan variasi massa Al-MCM-41 dalam pelarut *N,N*-dimetil formamida.

## 1.3 Batasan Masalah

Pada penelitian ini, akan disintesis material komposit mikropori-mesopori, dengan ZIF-8 sebagai material MOF mikropori dan Al-MCM-41 sebagai silika mesopori. Reaksi dilakukan secara solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam dalam pelarut *N,N*-dimetil formamida. Adapun variabel yang digunakan adalah variasi massa Al-MCM-41, yaitu 50, 100, 200 dan 400 mg. Material yang dihasilkan akan dikarakterisasi dengan XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA, dan adsorpsi-desorpsi nitrogen.

## 1.4 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan material ZIF-8 yang disintesis pada material pendukung silika mesopori (Al-MCM-41), serta untuk mengetahui pengaruh penambahan Al-MCM-41 terhadap stabilitas termal dan luas permukaan ZIF-8.

### **1.5 Manfaat**

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk memberikan informasi ilmiah mengenai ZIF-8 yang disintesis pada pendukung Al-MCM-41, serta memberikan informasi mengenai pengaruh penambahan Al-MCM-41 terhadap stabilitas termal dan luas permukaan ZIF-8.

**“Halaman sengaja dikosongkan”**

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 *Metal Organic Framework***

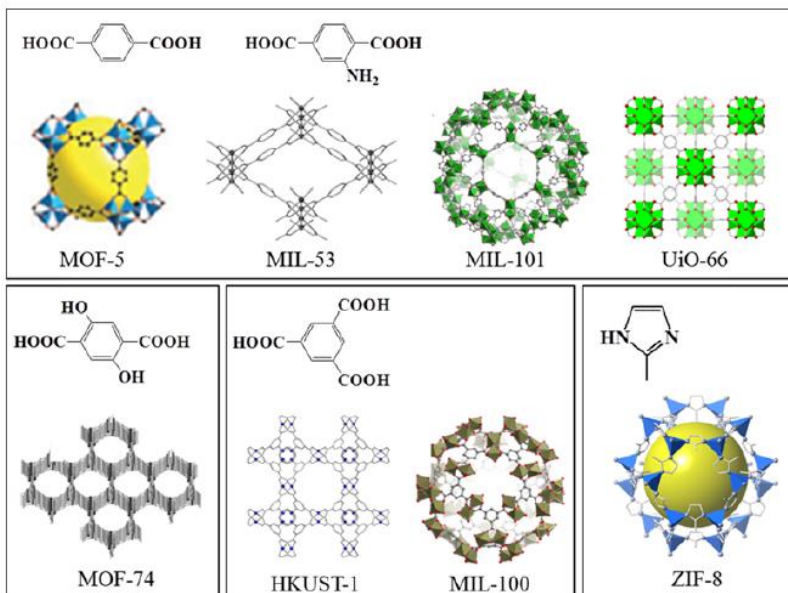
*Metal Organic Framework* (MOF) merupakan senyawa anorganik yang tersusun atas kluster ion-ion logam yang membentuk ikatan koordinasi dengan linker organik. Linker organik merupakan jenis ligan mono, di, tri, atau tetradentrat. Hal ini yang menyebabkan MOF memiliki pori-pori lebih bagus dibandingkan dengan material berpori lainnya seperti zeolit, karbon aktif, dan lain-lain. Linker organik seperti asam karboksilat aromatik divalen dan trivalen atau N yang mengandung aromatik berikatan dengan seng, tembaga, kromium, aluminium, serta logam lain untuk membentuk kerangka aktif. Node logam (ion logam atau kluster logam) pada MOF berfungsi sebagai titik penghubung, sedangkan ligan organik berfungsi sebagai *bridge* (jembatan) untuk menghubungkan node logam yang koordinatif membentuk kerangka tiga dimensi (Ma, 2011). Ion logam dan ligan organik dalam pembentukan MOF mempunyai peranan yang sangat penting, karena apabila diubah jenis logam dan ligannya maka akan membentuk sub kelas MOF yang baru (Kuppler dkk., 2009).

MOF memiliki beberapa karakteristik yang khas, seperti struktur yang bervariasi, luas permukaan yang besar, kemampuan adsorpsi yang besar, dan ukuran pori yang stabil dengan ukuran pori rata-rata 2 nm. Selain itu, MOF juga memiliki porositas yang besar dan dapat secara mudah dimodifikasi. Modifikasi ukuran pori MOF dari mikropori menjadi mesopori dapat dilakukan melalui pengubahan konektivitas ion anorganik dengan linker organiknya. Hal ini membuat MOF sangat menarik untuk digunakan dalam beberapa aplikasi, meliputi adsorpsi, penyimpanan gas, pemisahan, sensor dan katalis. Seperti halnya zeolit, MOF juga digunakan untuk pembentukan membran (Bux dkk., 2009).

Berdasarkan strukturnya, MOF dapat diklasifikasikan menjadi dua, yaitu MOF dengan struktur berpori dan MOF dengan struktur tidak berpori. Adanya akses untuk molekul asing dapat masuk dan mengisi pori mempengaruhi struktur dari MOF tersebut. MOF dengan struktur tidak berpori diakibatkan oleh molekul dalam produk akhir yang mengisi rongga dan berinteraksi dengan kerangka MOF melalui gaya elektrostatis yang kuat. Struktur MOF juga dipengaruhi oleh karakteristik dari jenis ligan penyusunnya, seperti sudut ikatan, panjang ligan, *bulkiness*, dan sebagainya. Struktur MOF dapat ditunjukkan melalui (Gambar 2.1), yang dipreparasi menggunakan ligan organik seperti H<sub>2</sub>BDC (1,4- asam benzen dikarboksilat ), H<sub>3</sub>BTC (1,3,5 asam benzen trikarboksilat), H<sub>2</sub>BDC-NH<sub>2</sub> (2,5-dihidroksi-1,4-asam benzen dikarboksilat), dan C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (2-metil imidazol).

Berdasarkan penelitian sebelumnya, lebih dari 20.000 MOF telah disintesis yang memiliki luas permukaan dengan rentang 1000-10.000 m<sup>2</sup>/g (Furukawa dkk., 2013). MOF-5 dilaporkan oleh Yagi dkk. (1999), telah banyak menarik perhatian, karena struktur *framework* yang kuat didukung oleh porositas yang permanen, sehingga MOF banyak diaplikasikan sebagai penyimpan gas dan katalis heterogen. MOF-5 tersusun dari logam [Zn<sub>4</sub>O<sub>6</sub>]<sup>6+</sup> yang dihubungkan dengan linker dikarboksilat. MOF lain tipe CuBTC (HKUST-1) pertama kali dilaporkan oleh Choi dkk. (2008) adalah material yang banyak diteliti dibandingkan dengan jenis MOF lain. HKUST-1 mempunyai stabilitas yang baik terhadap kelembapan, stabilitas termal yang bagus, dan secara relatif mudah disintesis. HKUST-1 mempunyai tiga struktur pori yaitu, pori utama dengan diameter 9 Å, pori pinggir dengan diameter sedang 5 Å, dan bentuk triangular dengan diameter paling kecil 3,5 Å. MIL-101 menjadi material yang sangat diminati untuk katalis dan adsorpsi. MIL-101 (Cr<sub>3</sub>O(F/OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>) adalah MOF kuat yang memiliki luas permukaan tinggi, disintesis secara hidrotermal dengan garam krom dan ligan H<sub>2</sub>BDC dalam sebuah *autoclave* dibawah tekanan autogeneus (Lee dkk., 2013).





Gambar 2.1 Struktur MOF

## 2.2 Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)

*Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIFs) merupakan sub kelas dari MOF. ZIFs terdiri dari node logam Zn atau Co yang terkoordinasi pada linker-linker imidazol membentuk kerangka netral yang menyediakan pori-pori berukuran nano. Sudut ikat logam-linker-logam (mendekati  $145^\circ$ ) dalam ZIFs mirip dengan sudut ikat T-O-T dalam zeolit. Keunggulan ZIFs daripada zeolit adalah struktur kerangkanya yang fleksibel, sehingga dapat dimodifikasi sifat permukaannya (Hertäg dkk., 2011).

Tipe dari ZIF tergantung pada penyusunnya, yaitu ion logam dan ligan imidazol. Berdasarkan penelitian Park dkk. (2006), terdapat 12 tipe ZIF yang telah disintesis. Adapun tipe dari ZIF yang telah disintesis meliputi ZIF-1, ZIF-2, ZIF-3, ZIF-4, ZIF-6, ZIF-7, ZIF-8, ZIF-10, ZIF-11 yang merupakan polimerisasi dari ion  $\text{Zn}^{2+}$ , serta ZIF-9 dan ZIF-12 yang merupakan polimerisasi dari

ion  $\text{Co}^{2+}$ . Tabel 2.1 menjelaskan besarnya komposisi dari unit penyusun ZIF yang berpengaruh terhadap morfologi dan ukuran porinya

Tabel 2.1 Komposisi unit penyusun ZIF

ZIFs	Komposisi	Topologi	d (Å)
ZIF-1	$\text{Zn}(\text{IM})_2$	BCT	6.94
ZIF-2	$\text{Zn}(\text{IM})_2$	BCT	6.00
ZIF-3	$\text{Zn}(\text{IM})_2$	DFT	8.02
ZIF-4	$\text{Zn}(\text{IM})_2$	-	2.04
ZIF-5	$\text{In}_2\text{Zn}_3(\text{IM})_{12}$	-	3.03
ZIF-6	$\text{Zn}(\text{IM})_2$	GIS	8.80
ZIF-7	$\text{Zn}(\text{PhIM})_2$	SOD	4.31
ZIF-8	$\text{Zn}(\text{MeIM})_2$	SOD	11.60
ZIF-9	$\text{Co}(\text{PhIM})_2$	SOD	4.31
ZIF-10	$\text{Zn}(\text{IM})_2$	MER	12.12
ZIF-11	$\text{Zn}(\text{PhIM})_2$	RHO	14.64
ZIF-12	$\text{Co}(\text{PhIM})_2$	RHO	14.64

Keterangan :

BCT : *Body-Centered Tetragonal*

DFT : *Density Functional Theory*

GIS : Gismondine

SOD : Sodalite

MER : Merlinoite

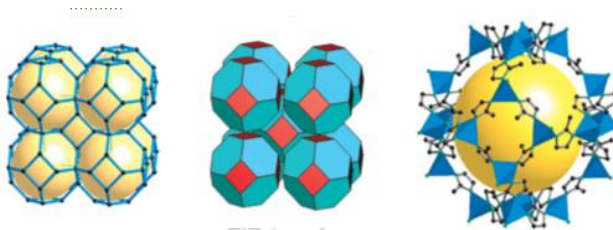
RHO : Rho

(Phan dkk., 2009)

### 2.3 Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8)

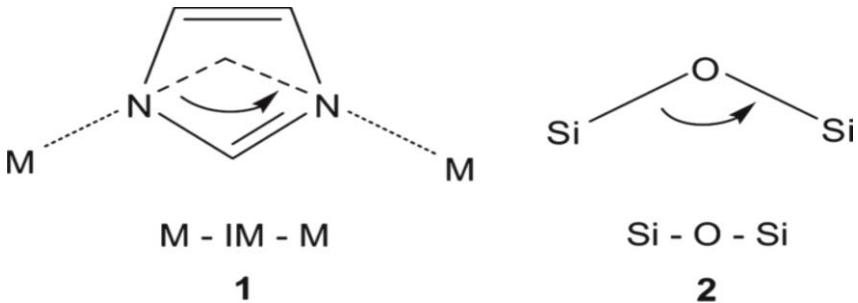
*Zeolitic Imidazole Framework-8* (ZIF-8) merupakan sub kelompok dari ZIFs yang tersusun dari kation logam  $\text{Zn}^{2+}$  dan ligan 2-metil imidazol sebagai penghubung (*bridging*) yang terkoordinasi secara tetrahedral dan membentuk topologi sodalit (SOD). Secara komersial ZIF-8 dikenal sebagai Basolite Z1200® BASF. Topologi ZIF-8 dibentuk oleh cincin segi empat dan enam dari kluster  $\text{ZnN}_4$ . ZIF-8 yang telah berhasil disintesis sebelumnya mempunyai ukuran pori dengan diameter rongga internal mencapai

11,6 Å (Bux dkk., 2009), mempunyai *space group* kubus ( $I-43m$ ) dengan dimensi unit sel 16,32 Å (Venna dkk., 2010), volume mikropori 0,31 cm<sup>3</sup>/g dan luas permukaan secara BET 1.079 m<sup>2</sup>/g (Pan dkk., 2011). Selain itu, ZIF-8 merupakan kelompok material kristalin baru yang mempunyai tingkat porositas tinggi (90 % volume bebas) dan luas permukaan mencapai 6000 m<sup>2</sup>/g (Hertäg dkk., 2011). Menurut perhitungan DFT, material ZIF-8 tersusun dari sisi asam lewis (logam Zn) dan basa lewis (N pada ligan imidazol). Struktur ZIF-8 ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Struktur kristal ZIF-8 dengan difraksi sinar-x kristal tunggal (Pan dkk., 2006)

Struktur kristal ZIF-8 mempunyai kesamaan topologi seperti yang ditemukan pada zeolit aluminosilikat. Kerangka zeolit tersusun atas silikon dan aluminum yang dijembatani oleh atom oksigen. Jika dibandingkan dengan ZIF-8, Si atau Al tetrahedral dan jembatan O pada zeolit digantikan oleh logam transisi (seperti Zn atau Co) dan pengikat imidazol. Pada ZIF-8 terdapat pori regular dan *channel* yang berfungsi sebagai jalur masuk untuk molekul tamu (Karangiaridi dkk., 2012). Secara spesifik pusat logam tetrahedral yang berkoordinasi dengan atom nitrogen pada posisi 1,3 jembatan ligan imidazolat mempunyai sudut 145° pada pusat M-MeIm-M yang sesuai dengan sudut Si-O-Si pada silika dan zeolit sesuai dengan (Gambar 2.3). Keunggulan ZIF dibanding dengan jenis MOF yang lain adalah memiliki intrakristalin yang besar, luas permukaan besar, dan mempunyai kestabilan termal.



Gambar 2.3 Sudut jembatan dalam logam dengan imidazol (1) dan zeolit (2)

Karena strukturnya yang fleksibel dan mempunyai kestabilan termal tinggi, ZIF-8 banyak menarik perhatian sebagai material penyimpan hidrogen ( $H_2$ ), adsorpsi  $CO_2$ , pemisahan alkana atau alkena, dan katalis heterogen. Baru-baru ini, ZIF-8 juga telah berhasil disintesis sebagai membran. Membran dapat memisahkan molekul dengan faktor pemisahan 35 pada campuran propilena atau propana. Hal ini dikarenakan adanya ukuran celah pori yang efektif (4.0-4.2 Å) untuk pemisahan molekul propilena (mendekati 40 Å) dari propana (mendekati 43 Å) (Fairen-Jimenez dkk., 2011). ZIF-8 dikenal sebagai katalis dalam reaksi kondensasi Knoevenagel, transesterifikasi dan alkilasi Friedel Craft. Reaksi tersebut berjalan dengan baik dengan menggunakan material ZIF-8 berukuran mikro (Tsai dkk., 2016).

## 2.4 Sintesis ZIF-8

Metode yang dapat digunakan untuk mensintesis ZIF-8 adalah metode solvotermal dan atau hidrotermal. Metode solvotermal dapat didefinisikan sebagai proses dalam reaksi bejana tertutup yang meliputi dekomposisi atau reaksi kimia antara prekursor dalam pelarut pada suhu lebih tinggi dari pada titik didih pelarutnya. Metode solvotermal hampir sama dengan hidrotermal, hanya saja pada solvotermal menggunakan pelarut selain air. ZIF-

8 telah berhasil disintesis dengan metode solvothermal, yaitu dengan pelarut organik, seperti dimetil formamida (DMF), metanol, etanol, serta campuran DMF dan DEF. Metode sintesis solvothermal dalam metanol dilakukan pada suhu kamar yang menghasilkan tekstur dan ukuran kristal lebih kecil (Cravillon dkk., 2009). Sintesis ZIF-8 dengan metanol pada suhu kamar dilakukan tanpa penambahan agen stabilisasi, karena reaksi sintesis terpromosi oleh interaksi-interaksi molekul antara reagen (Yuu-Ri Lee, 2013; Tsai dkk., 2016). Sintesis ZIF-8 dalam pelarut DMF juga dilakukan oleh Sulistiyo (2013) dengan variasi suhu (100, 120 dan 140 °C) dan waktu reaksi (6, 12, 24, 36 dan 48 jam). ZIF-8 hasil sintesis dengan morfologi paling teratur dan luas permukaan besar dihasilkan pada kondisi suhu solvothermal 120 °C selama 24 jam dengan luas permukaan 664,57 m<sup>2</sup>/g. Penggunaan metode hidrotermal dilaporkan oleh Phan dkk. (2011), menghasilkan stabilitas termal ZIF-8 hanya mencapai 200 °C dengan ukuran partikel ~85 nm, volume mikropori sekitar 0,31 cm<sup>3</sup>/g dan luas area BET 1079 m<sup>2</sup>/g (Pan dkk., 2011). Sintesis secara hidrotermal juga dilakukan oleh Kida dkk. (2013), yang menghasilkan ZIF-8 dengan luas permukaan dan volum mikropori yang tinggi (~0,65 cm<sup>3</sup>/g) pada perbandingan molar MeIM/Zn<sup>2+</sup> lebih dari 40. Gross dkk. (2012), melakukan penelitian dengan penambahan modulator trietilamin (TEA) pada sintesis ZIF-8 dalam pelarut air. Trietilamin berfungsi sebagai pendeptonasi ligan organik yang menyebabkan kristal berukuran besar dan dapat tumbuh disemua arah dengan persentase yield sebesar 95%.

Metode solvothermal memiliki kemampuan untuk meningkatkan kelarutan reaktan, menumbuhkan material-material kristal yang sempurna, dan membuat fasa-fasa metastabil penting yang sulit dibuat atau tidak bisa dibuat melalui reaksi tradisional (Feng dkk., 1998).

Berbagai macam metode digunakan para peneliti untuk pengembangan material ZIF-8 agar menghasilkan struktur kerangka yang kokoh. Metode yang paling banyak dikembangkan adalah metode solvothermal dengan pelarut DMF, DEF dan

metanol. Kondisi operasional yang telah dikembangkan oleh peneliti ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2. 2 Kondisi operasional dalam sintesis ZIF-8

Reaktan	Kondisi (mol & suhu)	Pelarut	Hasil	Kegunaan	Sumber
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{-MeIm}$	1:70 (suhu ruang)	Air	1079 $\text{m}^2/\text{g}$ Stabil 400 °C	Adsorben	Pandikk., (2011)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{-MeIm}$	1:8 (suhu ruang)	Metanol	Optimum 24 jam	-	Vennadikk., (2010)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{-MeIm}$	1:8 (100 °C)	Metanol	-	Katalis	Zhouldikk., (2012)
$(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{-MeIm}$	1:8 (suhu ruang)	Metanol	1630 $\text{m}^2/\text{g}$	-	Cravillon dkk., (2009)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{-MeIm}$	1:1 (140 °C)	DMF	-	Adsorben	Zhang dkk., (2011)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{-MeIm}$	1:1 (140 °C)	DMF	1630 $\text{m}^2/\text{g}$ Stabil 550 °C	Adsorben	Park dkk., (2006)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{-MeIm}$	1:1 (140 °C)	DMF	1600 $\text{m}^2/\text{g}$	Katalis	Nguyendikk., (2012)

## 2.5 Pengaruh Penambahan Zat Aditif pada Sintesis ZIF-8

Penambahan basa seperti, natrium format, trietil amin (TEA), poliamin dan n-butilamin, ligan-ligan organik berpengaruh terhadap sintesis ZIF-8. Reaksi bisa secara efektif teraktivasi dengan menggunakan ammonium hidroksida dalam larutan

metanol. Selain itu, ammonium hidroksida tidak hanya bertindak sebagai basa untuk deprotonasi dari jembatan ligan tapi juga sebagai zat penyangga koordinasi untuk segera pelepasan ion-ion logam. Pertumbuhan kristal ZIF-8 dalam metanol dapat dibagi kedalam tiga proses, yaitu nukleasi, pertumbuhan kristal dan fase stasioner. Nukleasi yang lambat terjadi bersamaan dengan pertumbuhan kristal yang cepat selama 2-metil imidazol dapat berperan sebagai linker ketika terdeprotonasi, atau sebagai agen stabilisasi ketika netral. Deprotonasi ligan 2-metil imidazol dengan adanya basa menyebabkan proses nukleasi yang cepat, sehingga menghasilkan kristal-kristal yang lebih kecil (Tsai dkk., 2016). Peningkatan larutan basa pada reaksi kesetimbangan dan dengan cara pengendalian deprotonasi ligan-ligan organik mengakibatkan pertumbuhan kristal disemua arah dan menghasilkan kristal yang besar dan bergerombol. (Nordin dkk., 2014).

Pengaruh penambahan zat aditif seperti pirolivinilpirolidon (PVP), cetiltrimetilammonium bromida (CTAB), ammonia encer ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) dan trietilamin (TEA) pada sintesis SUMOF-3 telah diteliti. Hasil menunjukkan bahwa PVP dan CTAB dapat mempengaruhi interaksi koordinasi antara ion logam dan linker organik, sedangkan basa  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dan TEA sebagai modulator dapat menyebabkan deprotonasi linker organik, yang berakibat dalam pembantuan mikrokristal SUMOF dengan morfologi dan ukuran yang dapat dikontrol (Yang dkk., 2016).

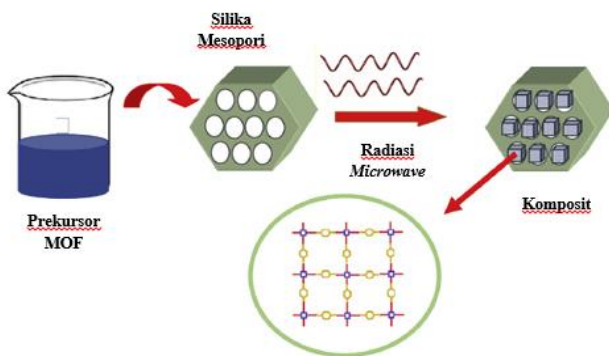
## **2.6 Pengaruh Penambahan Ion Logam atau Senyawa Lain pada MOF**

Pada umumnya MOF merupakan material jenis mikropori. MOF dengan ukuran pori mikro memiliki kelemahan, yaitu menghambat laju difusi (adsorpsi dan reaksi) dalam material tersebut. Oleh karena itu, dengan adanya penambahan ion logam atau senyawa lain menjadi solusi pada permasalahan laju difusi dalam MOF. Berdasarkan penelitian yang dilakukan Kondo dkk. (2012), melaporkan bahwa adanya material silika mesopori sebagai pendukung MOF dapat meningkatkan kestabilan termal dari MOF tersebut. Kristal MOF akan terbentuk disekitar silika mesopori

yang menghasilkan MOF dengan luas permukaan dan porositas yang tinggi. Komposit yang terbentuk menunjukkan kapasitas adsorpsi yang tinggi dengan loop histerisis dalam isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada 77 K dan adsorpsi yang tinggi dalam etanol pada 303 K. Hal ini mengindikasikan adanya integrasi material mikropori/mesopori. Adapun silika mesopori yang dapat digunakan adalah SBA-15 (Kondo dkk., 2012), dan MCM-41 (Tari dkk., 2016). Yaghi dkk. (2006), melaporkan beberapa logam yang dapat digunakan untuk meningkatkan sifat spesifik dari MOF yaitu  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , dan  $\text{Pt}^{2+}$ . Selain itu juga dapat digunakan garam Ag, seperti AgI dan  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sebagai pendukung MOF (Sha dkk., 2014).

## 2.7 Komposit

Komposit merupakan material multikomponen yang minimal memiliki satu fase yang berkelanjutan. Komposit mempunyai sifat yang khas, yaitu dengan meningkatkan sifat-sifat tertentu seperti kestabilan, sifat fisikokimia dan aplikasi yang potensial sebagai adsorben. MOF komposit telah menjadi material yang menarik, karena performannya yang luar biasa dalam pemisahan gas (Tari dkk., 2016). Adapun skema sintesis komposit dtunjukkan pada Gambar 2.4.



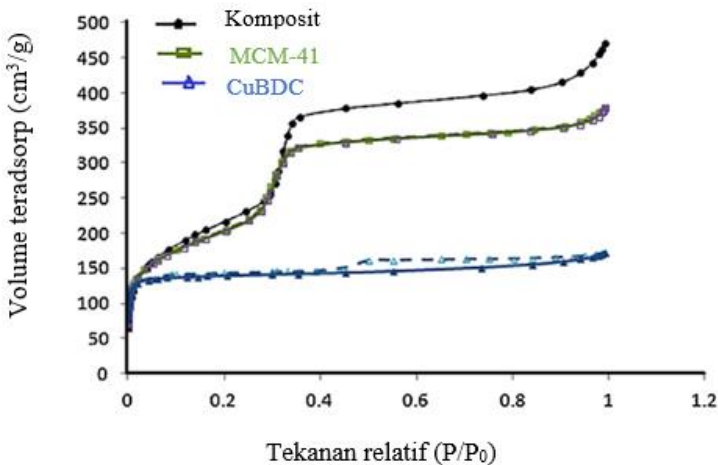
Gambar 2.4 Skema sintesis material komposit



Beberapa komposit yang pernah disintesis, yaitu:

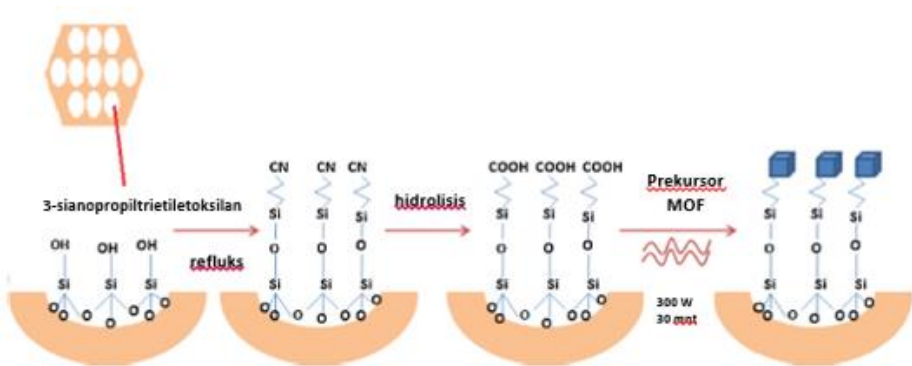
### 2.7.1 Komposit Cu-BDC/MCM-41

Komposit Cu(BDC)/MCM-41 disintesis dalam pelarut DMF dengan metode *microwave*. Metode *microwave* dipilih untuk mendapatkan material dengan luas permukaan dan porositas yang tinggi dan selektivitas terhadap adsorpsi CO<sub>2</sub>. Permukaan pori MCM-41 berikatan dengan 3-siano tripropil trietoksisisilan sebagai linker antara MCM-41 dan MOF Cu(BDC). Hasil isoterm pada Gambar 2.5 menunjukkan bahwa Cu-BDC adalah tipe I dengan adanya histerisis, yang identik dengan adanya mesopori dalam MOF akibat nukleasi dan kristalisasi yang cepat. Sedangkan MCM-41 dan komposit adalah tipe IV yang identik dengan material mesopori. Luas permukaan spesifik meningkat dari 624 m<sup>2</sup>/g (Cu(BDC)) menjadi 1048 m<sup>2</sup>/g (Cu(BDC)/MCM-41).



Gambar 2.5 Isoterm adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub> Cu(BDC)/MCM41  
(Tari dkk., 2016)

Pembentukan MOF dalam pendukung MCM-41 mampu meningkatkan luas permukaan dan selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> pada tekanan yang rendah pada MCM-41.



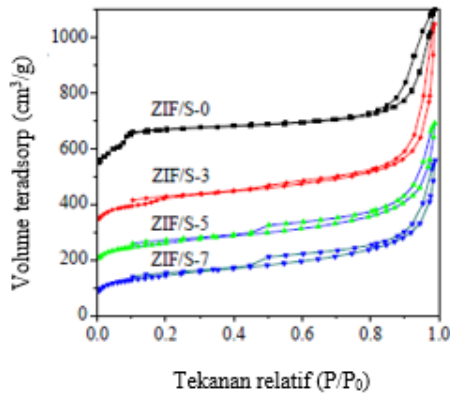
Gambar 2.6 Skema sintesis MOF dalam MCM-41  
(Tari dkk., 2016)

### 2.7.2 Komposit ZIF-8/TEOS

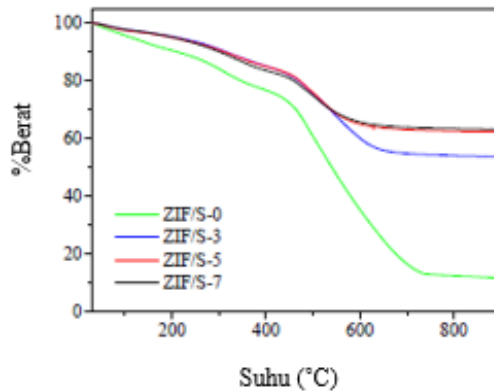
Hu dkk. (2016), melaporkan sintesis komposit ZIF-8 dengan silika mesopori yaitu tetraetoksilana (TEOS). Sintesis komposit ini dilakukan dengan penambahan surfaktan Pluronic P123 pada suhu 40 °C. Variabel yang digunakan dalam sintesis komposit ini adalah rasio silika/MOF. Berdasarkan adsorpsi-desorpsi nitrogen pada Gambar 2.7, material hasil sintesis menunjukkan grafik tipe I yang identik dengan material mikropori dan tipe IV yang identik dengan material mesopori. Distribusi ukuran pori menunjukkan perubahan yang kecil seiring dengan penambahan TEOS. Hal ini dikarenakan luas permukaan  $\text{SiO}_2$  dalam komposit lebih kecil dari pada ZIF-8, sehingga mengurangi luas permukaan per unit massa pada material. Selain itu, peningkatan rasio molar Si/ZIF-8 menyebabkan penurunan yang kecil pada kedua luas permukaan dan volume porinya.

Berdasarkan hasil TGA pada Gambar 2.8, semua sampel menunjukkan kecenderungan termogram yang sama, yaitu terjadi pengurangan massa sebanyak tiga tahap. Pengurangan massa pertama terjadi pada suhu <100 °C, yang menunjukkan penguapan pelarut yang terperangkap. Pengurangan massa kedua terjadi pada rentang suhu 100 - 450 °C yang menunjukkan karbonisasi dari

molekul 2-MeIM dalam pori ZIF-8. Pengurangan massa ketiga terjadi pada suhu 450 °C yang menunjukkan dekomposisi dari ligan organik dan kristal ZIF-8 (Hu dkk., 2016).



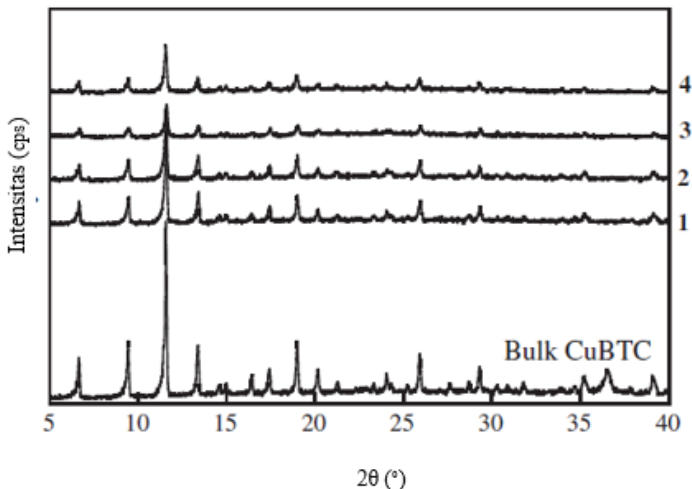
Gambar 2.7 Adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub> dengan rasio silika/ZIF-8 (Hu dkk., 2016)



Gambar 2.8 TGA ZIF-8/TEOS dengan rasio berbeda (Hu dkk., 2016)

### 2.7.3 Komposit CuBTC/SBA-15

CuBTC atau HKUST-1 merupakan jenis MOF yang mempunyai kemampuan adsorpsi yang tinggi dan sisi adsorpsi yang spesifik yang dikenal sebagai sisi terbuka logam. Pada penelitian ini, digunakan variasi terhadap massa logam Cu dan ligan BTC. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh material baru dengan ukuran pori bimodal (mikropori dan mesopori), sehingga diharapkan dapat meningkatkan aplikasi dari material. Penambahan SBA-15 (mesopori) pada sintesis Cu-BTC (mikropori) bertujuan agar kumpulan kristal Cu-BTC berukuran mikro akan terbentuk disekitar silika mesopori. Hasil XRD material hasil sintesis ditunjukkan oleh Gambar 2.9.

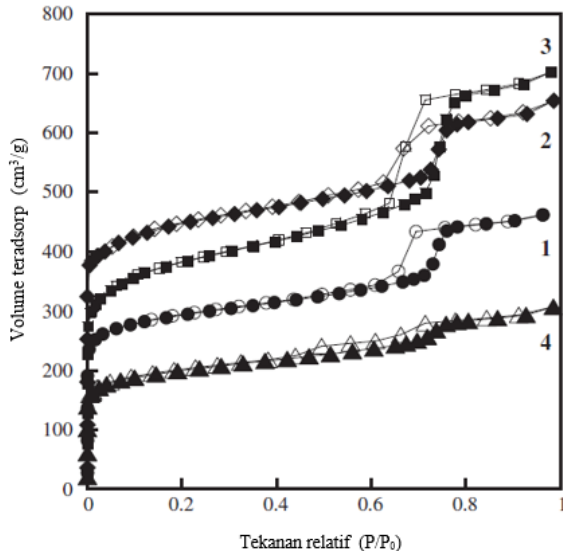


Gambar 2.9 Difraktogram XRD komposit Cu-BTC/SBA 15 (1-4) dan Cu-BTC referensi (Kondo dkk., 2012)

Berdasarkan Gambar 2.9 menunjukkan bahwa difraktogram komposit Cu-BTC – silika mesopori (1-4) mirip dengan difraktogram Cu-BTC. Namun, Cu-BTC memiliki intensitas lebih tinggi dibandingkan dengan kompositnya. Hal ini

menunjukkan bahwa penambahan silika mesopori dapat menurunkan intensitas puncak. Volume pori dari komposit ditentukan dengan pengontrolan konsentrasi awal dari reaksi larutan CuBTC. Sintesis dengan konsentrasi CuBTC yang rendah menunjukkan bahwa komposit mampu melakukan adsorpsi lebih tinggi (Gambar 2.10).

Komposit menunjukkan laju adsorpsi etanol yang tinggi pada 303 K dari pada kristal CuBTC (Kondo dkk., 2012).



Gambar 2.10 Isoterm adsorpsi-desorpsi  $N_2$  Cu-BTC/SBA-15 (Kondo dkk., 2012)

## 2.8 Silika Mesopori

Menurut *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), material mesopori merupakan padatan yang mempunyai pori dengan diameter 20-500 Å. Material mesopori menjadi salah satu material yang banyak menjadi perhatian dalam riset kimia material, karena karakteristiknya yang khas. Material mesopori mempunyai porositas yang tinggi dan dapat dikontrol

ukurannya (2-50 nm), hal ini menyebabkan selektifitas dalam adsorpsi suatu molekul. Material mesopori juga memiliki luas permukaan (diatas  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ ) dan volume pori yang tinggi, sehingga menyediakan kapasitas yang cukup untuk mengadsorpsi suatu molekul. Selain itu, material ini juga memiliki kestabilan termal kimia yang baik (Dahane dkk., 2016).

Salah satu jenis dari material mesopori adalah silika mesopori. Silika mesopori merupakan material yang terbentuk melalui mekanisme templat yang melibatkan pembentukan misel surfaktan dalam campuran yang mengandung sumber silika, asam, basa dan pelarut. Sintesis silika mesopori melibatkan reaksi polimerisasi dan kondensasi dari prekursor silika (Dahane dkk., 2016). Contoh dari material silika mesopori adalah MCM-41. MCM-41 (*Mobil Crystalline of Matter* No.41) merupakan tipe material zeolit jenis mesopori yang memiliki susunan pori heksagonal yang teratur dan susunan matriks silikanya seperti sarang lebah (Kim dkk., 1995). Material ini memiliki luas permukaan yang besar  $>1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume pori  $> 0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ , dan kestabilan termal yang baik. MCM-41 dapat disintesis dengan tetraetilortosilikat (TEOS) atau dengan sumber silika lain seperti sekam padi, abu layang, dan lain-lain (Darmansyah dkk., 2016). MCM-41 pertama kali ditemukan oleh peneliti Mobil. Pada awal penemuannya, material ini telah banyak digunakan sebagai katalis, adsorpsi, pemisahan, aplikasi lingkungan, dan industri petrokimia (Tekkaya dkk., 2016).

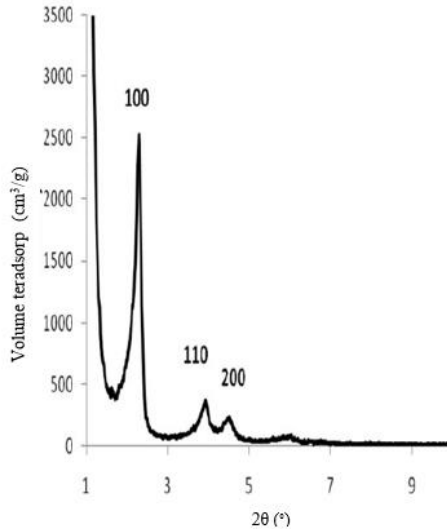
Metode penelitian sintesis MCM-41 dari CFA yang telah dilakukan diantaranya adalah dengan menggunakan *green synthesis metode* pada suhu kamar selama 24 jam reaksi (Hui dkk., 2006) dan metode kondensasi-polimerisasi menggunakan garam amonium kuarter dan CFA supernatan (Misran dkk., 2007). Blin dkk. (2001), telah melakukan penelitian tentang kinetika pembentukan material MCM-41 dengan pengoptimalan kondisi sintesis secara khusus pada waktu dan suhu sintesis. Perubahan sifat morfologi dan tekstur material dikondisikan sebagai fungsi waktu sintesis hidrotermal pada empat suhu yang berbeda. Sintesis

secara hidrotermal pada suhu dan waktu yang spesifik menghasilkan material yang stabil dan dapat memperbesar struktur mesopori (Huo dkk., 1996; Sayar dkk., 1997; dan Mokaya dkk., 1999). Salam dkk. (2015), melaporkan sintesis MCM-41 menggunakan katalis Zirconia (Zr) yang dapat meningkatkan sisi aktif asam dari MCM-41. MCM-41 juga telah disintesis dengan luas permukaan:  $\sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ , ukuran pori: 10 nm, volume pori:  $\sim 2,44 \text{ cc/g}$  secara hidrotermal dengan media *swelling* yaitu dimetil desil amin untuk memperbesar porinya (Sayari dkk., 1999).

MCM-41 mengandung silika murni yang mempunyai keasaman yang rendah yaitu hanya mempunyai sisi asam Lewis dan tidak mempunyai sisi asam Brownsted. Hal ini menjadi kendala ketika diaplikasikan secara langsung sebagai katalis dan adsorben. Adanya ion logam pada struktur MCM-41, maka akan meningkatkan keasaman dari material ini, dimana ion logam sebagai asam Lewis yang memiliki peranan yang aktif dalam proses katalis. Selain itu adanya ion logam dapat mengubah sifat hidrofilik dari material dan kestabilan termalnya. Luas area permukaan dan pori-pori MCM-41 yang besar memungkinkan ion logam dapat masuk kedalam pori-pori mesopori melalui substitusi atom Si pada posisi tetrahedral. Logam yang dapat digunakan sebagai pendukung MCM-41 adalah Co, Al, Cu, Cr, Fe, Ga dan logam transisi yang lain (Hui dkk., 2006). Hal tersebut dilakukan oleh Park dkk. (2010), yaitu mensintesis MCM-41 dengan pendukung Ni pada suhu 298 K, yang dapat menyimpan hidrogen hingga 0,68 %wt, serta dengan pendukung logam lain seperti Ce, Ti, Pt, dan Pd. Sintesis Al-MCM-41 juga telah dilakukan oleh Terry dan Ediaty (2011) dengan bahan dasar dari abu layang. Hasil XRD menunjukkan bahwa Al-MCM-41 memiliki puncak utama pada  $2\theta = 1,5 - 2^\circ$  yang menunjukkan keteraturan struktur. MCM-41 telah berhasil disintesis oleh Vadia dkk., (2013) secara hidrotermal dalam autoklaf selama 24 jam didapatkan pola XRD MCM-41 seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.11.

Difraktogram XRD menunjukkan puncak difraksi  $2\theta = 2,17^\circ$  yang menunjukkan bidang (100) dan 2 puncak minor

dengan indeks (110), (200), (210) pada  $2\theta = 3,75^\circ$ ,  $4,29^\circ$  dan  $5,63^\circ$  yang menunjukkan fase mesopori heksagonal 2D MCM-41.



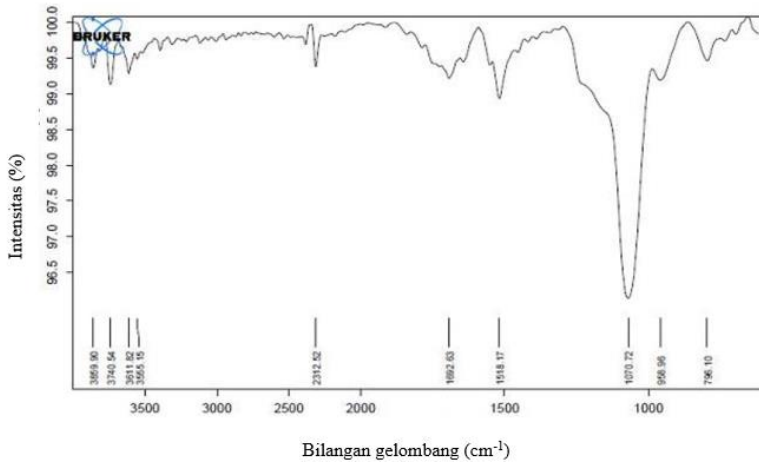
Gambar 2.11 Hasil analisa XRD MCM-41 (Vadia dkk., 2013)

Spektrum FTIR MCM-41 pada Gambar 2.12 menunjukkan adanya pita serapan pada panjang gelombang  $3442\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya gugus OH. Pita serapan pada panjang gelombang  $1070\text{ cm}^{-1}$  dan  $806\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi tekuk dari Si-O-Si. Sedangkan pita serapan pada panjang gelombang  $958\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi Si-OH pada permukaan sianol (Vadia dkk., 2013). SEM MCM-41 menunjukkan partikel berbentuk seperti bola dengan morfologi yang teratur seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.12.

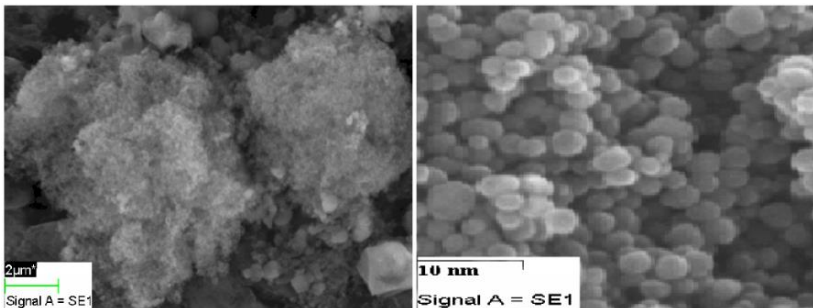
Isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen pada Gambar 2.13 menunjukkan grafik tipe IV yang berdasarkan klasifikasi IUPAC mengindikasikan material mesopori. Kurva isoterm menunjukkan adanya histerisis pada tekanan relatif tinggi. Hal ini karena adanya



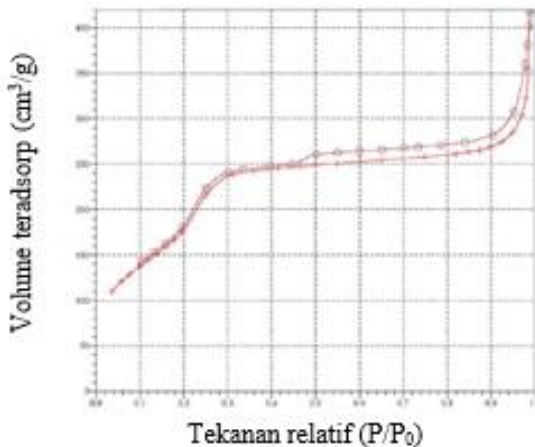
porositas interpartikel. Luas permukaan BET MCM-41 adalah 739 m<sup>2</sup>/g (Vadia dkk., 2013).



Gambar 2.12 Spektrum IR MCM-41 (Vadia dkk., 2013)



Gambar 2.13 SEM MCM-41 (Vadia dkk., 2013)



Gambar 2.14 Adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub> MCM-41 (Vadia dkk.,2013)

## 2.9 Tinjauan Instrumen

Material hasil sintesis dikarakterisasi dengan beberapa instrumen untuk mengetahui karakteristik dari katalis tersebut meliputi struktur kristal, gugus fungsi, morfologi, kestabilan termal dan luas permukaannya. Instrumen yang digunakan pada penelitian ini adalah *X-Ray Diffraction*, *Spektroskopi Fourier Transform Infra-Red* (FTIR), *Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX), *Thermal Gravimetric Analyzer* (TGA) dan adsorpsi – desorpsi nitrogen.

### 2.9.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Difraktometer sinar-X (XRD) merupakan suatu instrumen yang digunakan untuk penentuan struktur kristal dan kristalinitas dari suatu padatan. Prinsip dari *X-ray Diffraction* (XRD) adalah difraksi gelombang sinar X yang mengalami penghamburan (*scattering*) setelah bertumbukan dengan atom kristal. Bila seberkas sinar-X di jatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut.

Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Semakin banyak bidang kristal dalam sampel, makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X yang disebut JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

XRD mengikuti Hukum Bragg yang didefinisikan sebagai berikut:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

Keterangan:

$n$  = orde bias (0, 1, 2, 3,.....)

$\lambda$  = panjang gelombang sinar-X (nm)

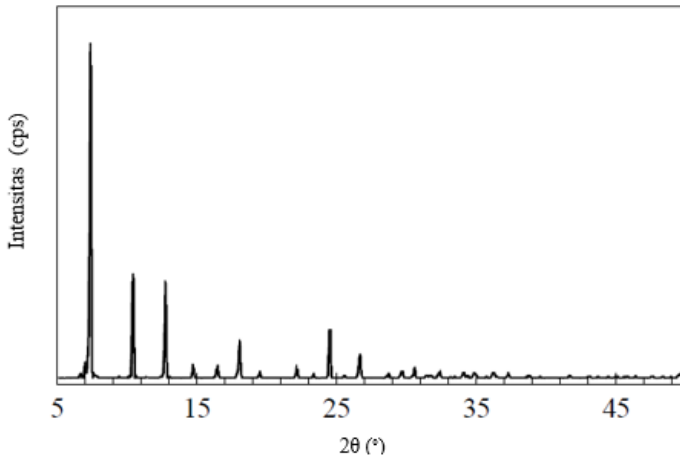
$d$  = jarak antara dua bidang kisi (cm)

$\theta$  = sudut antara sinar datang dengan bidang normal

Ukuran kritsal rata-rata dapat dihitung dengan menggunakan persamaan Scherrer, yaitu :

$$T = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (2.2)$$

Pola difraksi sinar-x ZIF-8 yang ditunjukkan pada (Gambar 2.15) mempunyai beberapa puncak karakteristik. Beberapa puncak yang muncul adalah (0 1 1) pada daerah  $7,29^\circ$  dengan intensitas kuat; puncak (0 2 2) pada daerah  $10,32^\circ$  dan puncak (1 1 2) pada daerah  $12,65^\circ$  dengan intensitas puncak sedang; puncak (0 1 3) pada  $16,50^\circ$  dan puncak (2 2 2) pada  $18,10^\circ$  dengan intensitas lemah (Zhang dkk., 2011).

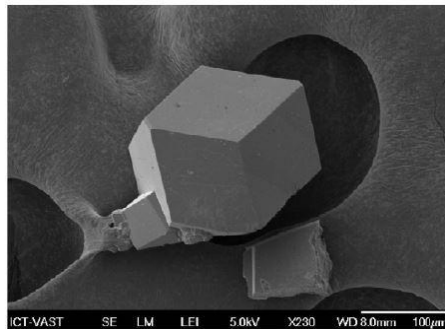


Gambar 2.15 Difraktogram ZIF-8 (Nguyen dkk., 2012)

### 2.9.2 *Scanning Electron Microscope (SEM)*

*Scanning Electron Microscope* digunakan untuk analisis topologi suatu material. Topologi tersebut meliputi tekstur, morfologi, bentuk, ukuran dan susunan partikel penyusun material. Prinsip dari SEM adalah adanya hamburan elektron sekunder karena adanya interaksi antara sampel dengan elektron yang ditembakkan dari elektron gun. Hamburan elektron sekunder akan ditangkap oleh detektor *secondary electron* (SE) atau *backscattered electron* (BSE) dan diperkuat amplitudonya, sehingga dapat terbaca oleh minitor dalam bentuk gradasi hitam putih. Besarnya elektron yang terhamburkan dan ditangkap oleh detektor akan mempengaruhi gambar yang dihasilkan.

Hasil mikroskop SEM ZIF-8 nanokristal yang disintesis dengan menggunakan metode solvothermal dengan pelarut DMF ditunjukkan pada Gambar 2.16. Morfologi permukaan ZIF-8 berbentuk kubus yang menunjukkan adanya ikatan tetrahedral antara  $\text{Zn}^{2+}$  dan anion imidazol.



Gambar 2.16 SEM dari ZIF-8 (Nguyen dkk., 2012)

### 2.9.3 Energy Dispersive X-ray (EDX)

*Energy Dispersive X-Ray* (EDX) merupakan pengukuran dari pancaran sinar-X selama penembakan elektron pada SEM untuk penentuan komposisi kimia suatu material dalam skala mikro dan skala nano. Adanya energi sinar-X yang dipancarkan dari area tereksitasi oleh berkas elektron, maka komposisi unsur pada sampel dapat diketahui. Jika energi yang diberikan untuk menumbuk sampel cukup besar, maka dapat menyebabkan terjadinya emisi sinar-X yang khas untuk tiap unsur dimana energi dan intensitasnya bergantung pada komposisi unsur dalam sampel. Cho dkk. (2013) telah melaporkan komposisi penyusun ZIF-8 yang terdiri dari unsur karbon, nitrogen, dan hidrogen.

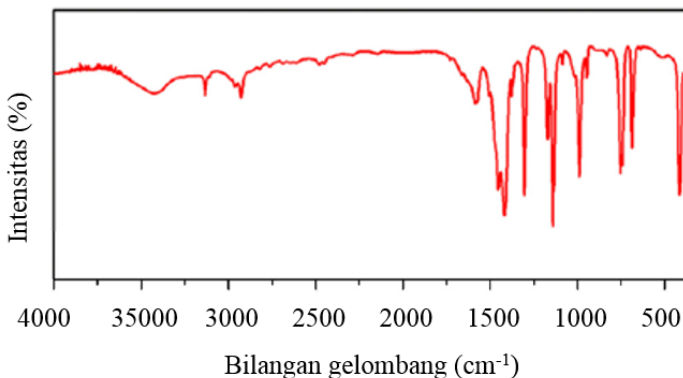
### 2.9.4 Fourier Transform Infrared (FTIR)

Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR) adalah metode analisis yang digunakan untuk penentuan jenis gugus fungsi dari senyawa, sehingga dapat memberikan informasi untuk penentuan struktur molekulnya. Data yang dihasilkan dari spektrofotometer FTIR merupakan data yang diperlukan untuk analisis suatu senyawa hasil sintesis yang belum diketahui jenis senyawa penyusunnya. Karakterisasi suatu material dengan spektroskopi FTIR menghasilkan data yang dapat mendukung data

yang diperoleh dari karakterisasi metode lain, misalnya struktur suatu material yang telah ditentukan dengan instrumen XRD (Sibilia, 1996).

Karakterisasi sampel dengan metode ini didasarkan pada fakta bahwa molekul memiliki frekuensi spesifik yang dihubungkan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsi (Sibilia, 1996). Inti-inti atom yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran bila molekul menyerap radiasi infra merah dan energi yang diserap menyebabkan kenaikan pada amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Panjang gelombang serapan oleh suatu tipe ikatan tertentu bergantung pada macam ikatan tersebut, oleh karena itu tipe ikatan yang berbeda akan menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang karakteristik yang berbeda. Akibatnya setiap molekul akan memiliki karakteristik tersendiri.

Berdasarkan Gambar 2.17, ZIF-8 memiliki daerah pita serapan ulur C=N pada bilangan gelombang  $1580\text{ cm}^{-1}$  yang diperkuat adanya pita serapan ulur C-N pada daerah bilangan gelombang  $1145\text{ cm}^{-1}$  dan  $990\text{ cm}^{-1}$ . Pita serapan juga terdeteksi pada daerah bilangan gelombang  $421\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan ulur Zn-N (Ordoñez dkk., 2010).



Gambar 2. 17 Spektrum FTIR ZIF-8 (Park dkk., 2011)

### 2.9.5 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Adsorpsi nitrogen merupakan adsorpsi fisik (fisisorpsi) untuk menentukan distribusi ukuran pori dan luas permukaan spesifik suatu material padatan (Haber, dkk., 1995). Bentuk dan ukuran pori material penting untuk diamati karena untuk menentukan proses difusi yang melewati material tersebut dan juga selektivitas reaksi katalisis. Luas permukaan spesifik adalah luas permukaan partikel tiap satuan massa atau volume dari material. Luas permukaan spesifik dapat dijelaskan dengan menggunakan teori adsorpsi.

Teori adsorpsi yang dikenal adalah Teori Brunauer-Emmett dan Teller atau Teori BET. Persamaan BET hanya dapat digunakan untuk adsorpsi isoterm dengan nilai  $P/P_0$  berkisar antara 0,05–0,3 (Adamson, 1994). Persamaan tersebut didasarkan pada asumsi bahwa :

- terjadi adsorpsi banyak lapis, bahkan pada tekanan yang sangat diabaikan.
- interaksi antar molekul yang teradsorpsi.
- kecepatan adsorpsi yang mempunyai nilai yang sama dengan kecepatan desorpsi.
- adsorben mempunyai permukaan yang homogen, yaitu yang mempunyai keadaan energi yang sama.

Secara matematis persamaan isotermal BET dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (2.3)$$

Keterangan:  $V$  : jumlah gas yang teradsorpsi pada tekanan  $p$   
 $V_m$  : jumlah gas dalam monolayer  
 $P_0$  : tekanan penjumlahan  
 $V$  :  $\infty$  pada  $P = P_0$   
 $C$  : konstanta

Kemudian plot antara  $\frac{P}{V(P_0-P)}$  merupakan sumbu y, dan plot  $\frac{P}{P_0}$  merupakan sumbu x. Berdasarkan plot tersebut akan dihasilkan

persamaan garis lurus dengan gradien adalah  $\frac{C-1}{V_m C}$  dan intersep adalah  $\frac{1}{V_m C}$ , sehingga diperoleh nilai  $V_m$  sebagai berikut:

$$V_m = \frac{1}{(\text{intersep} + \text{slope})} \quad (2.4)$$

Berdasarkan persamaan 2.4 luas permukaan dapat dihitung dengan persamaan berikut ini:

$$SA = \left( \frac{V_m}{0,0224} \right) N A \times 10^{-19} \quad (2.5)$$

Keterangan: SA : luas permukaan

$V_m$  : jumlah adsorbat  $\text{cm}^3/\text{g}$  padatan

$N$  : Bilangan Avogadro

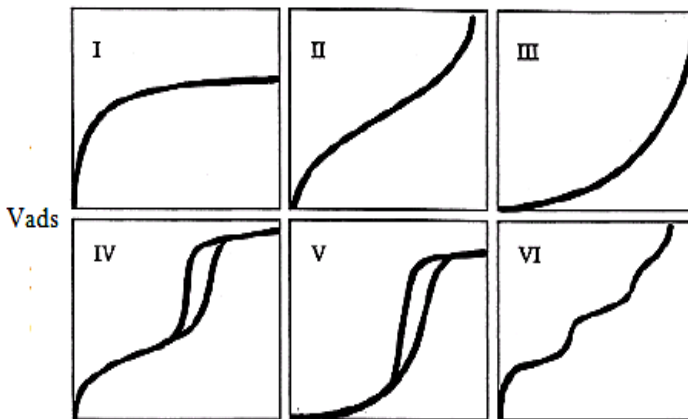
$A$  : daerah penampang lintang secara molekular pada adsorbat (nm) (Mc Cash, 2000).

Isotermal adsorpsi-desorpsi didefinisikan sebagai hubungan antara jumlah yang terserap dengan tekanan kesetimbangan (atau tekanan relatif) pada suhu tertentu. Isotermal secara umum diilustrasikan dalam bentuk kurva dari Volume gas yang teradsorpsi ( $V_{\text{ads}}$ ) terhadap  $P$  atau  $P/P_o$  ( $P$  = tekanan kesetimbangan,  $P_o$  = tekanan penguapan). Menurut IUPAC bentuk isoterm bisa diklasifikasikan dalam enam tipe isoterm, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.18.

Klasifikasi isoterm adsorpsi-desorpsi menurut *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) ini didasarkan pada klasifikasi Brunauer. Brunauer mengklasifikasikan ada enam tipe isoterm, yaitu tipe I, II, III, IV, V dan VI. Tipe I merupakan tipe langmuir. Tipe ini khas untuk padatan mikropori dan adsorbsinya monolayer. Tipe II dan tipe III berturut-turut menggambarkan interaksi adsorpsi antara adsorbat-adsorben secara kuat dan lemah. Tipe II dan III menunjukkan



padatan makropori. Tipe III adalah untuk material berpori dengan gaya kohesi yang lebih besar antara molekul adsorbat daripada kekuatan adhesi antara molekul-molekul adsorbat dan adsorben. Isoterm tipe IV dan tipe V karakteristik untuk adsorben mesopori yang berturut-turut merupakan adsorpsi monolayer dan multilayer yang disertai dengan adanya kondensasi kapiler. Adanya pori pada permukaan padatan akan memberikan efek pembatasan jumlah lapisan pada adsorbat dan terjadi fenomena kondensasi kapiler. Kondensasi kapiler ini menyebabkan terjadinya histerisis (Adamson, 1994). Tipe VI merupakan adsorpsi isothermal untuk padatan tidak berpori yang mempunyai permukaan seragam.



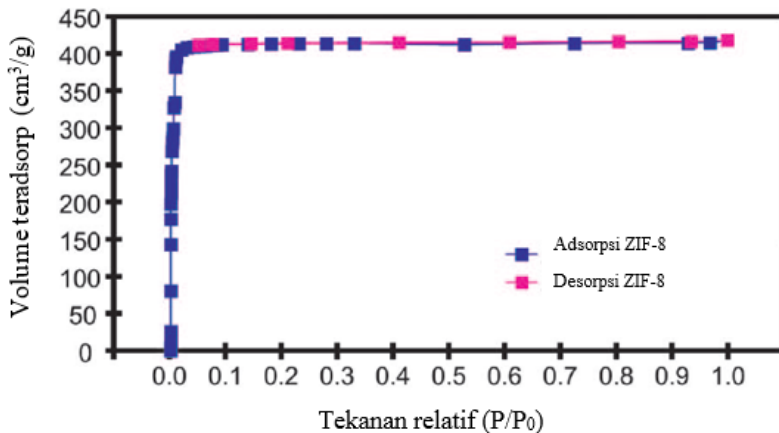
Gambar 2.18 Klasifikasi isoterm adsorpsi-desorpsi (Adamson, 1994)

Berdasarkan ukuran porinya, material padatan dapat dikelompokkan menjadi 3 jenis yaitu:

- Mikropori : diameter pori 0-2 nm
- Mesopori : diameter pori 2-50 nm
- Makropori : diameter pori > 50 nm

Isotermal adsorpsi desorpsi nitrogen material ZIF-8 yang disintesis dengan menggunakan metode solvotermal ditampilkan pada Gambar 2.19. ZIF-8 diketahui mengikuti isothermal adsorpsi-

desorpsi N<sub>2</sub> tipe I yang menunjukkan padatan ZIF-8 berbentuk padatan mikropori. Luas permukaan (model Langmuir) menunjukkan luas permukaan sebesar 1.810 m<sup>2</sup>/g dan luas permukaan (model BET) sebesar 1.630 m<sup>2</sup>/g. Volume mikropori 0,636 cm<sup>3</sup>/gr (Park dkk., 2006).

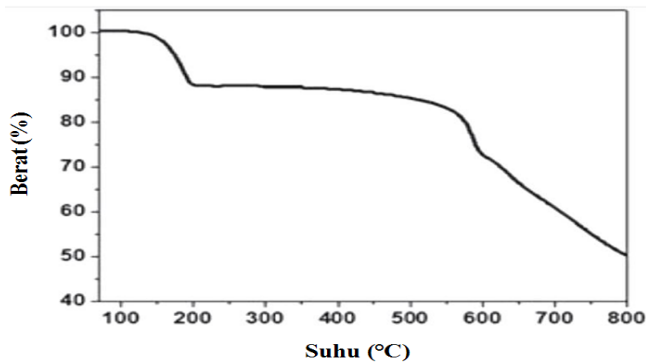


Gambar 2.19 Isoterm adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub> pada ZIF-8 (Park dkk., 2006)

### 2.9.6 Thermal Gravimetry Analysis (TGA)

Teknik pengujian dengan instrumen TGA merupakan salah satu teknik untuk analisa kestabilan termal pada material dan fraksi senyawa yang mudah menguap dengan menghitung perubahan berat yang dihubungkan dengan perubahan temperatur. Pengukuran dengan TGA dilakukan di udara atau atmosfer gas inert seperti gas argon, helium dan nitrogen. Komponen TGA terdiri dari *microbalance* yang dikelilingi dengan *furnace* dilengkapi dengan komputer yang berfungsi memonitoring stabilitas termal dan perubahan massa pada sampel dan pada akhirnya akan mengetahui komposisi awal dan akhir dari suatu senyawa (West, 1989).

Berdasarkan Gambar 2.20, terjadi i penurunan berat pada ZIF-8 pada suhu 150 °C – 200 °C, penurunan berat pada daerah ini menunjukkan terjadinya pelepasan air secara fisik dari material ZIF-8. Selain itu penurunan berat terjadi mulai pada suhu 550 °C yang menunjukkan material ZIF-8 mulai mengalami ketidakstabilan atau kerusakan pada suhu 550 °C (Park dkk., 2006).



Gambar 2.20 Termogram TGA ZIF-8

**“Halaman sengaja dikosongkan”**

## **BAB III**

### **METODOLOGI PERCOBAAN**

#### **3.1 Alat dan Bahan**

##### **3.1.1 Alat**

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah botol pereaksi (Duran), botol vial, gelas beker, spatula, kaca arloji, neraca analitik, labu ukur, pipet ukur, pipet volume, pipet tetes, oven, *hot plate* dan pengaduk magnet. Instrumen yang digunakan adalah *X-Ray Diffraction* (XRD-Philips PW1140/90), *Scanning Electron Microscopy* (SEM-FEI-NOVA Nano SEM 450), *Thermal Gravimetric Analysis* (Perkin Elmer Pyris 1 Analyzer), Spektrofotometer FTIR (8400S Shidamazu), dan Quantachrome Nova Station A *Gas Sorption Instruments*.

##### **3.1.2 Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah seng nitrat tetrahidrat  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 99%), 2-metil imidazol ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ , Sigma Aldrich, 99%), *N,N*-dimetil formamida (DMF, Merck, 99,8%), metanol ( $\text{MeOH}$ , Merck 99,8%) dan Al-MCM-41.

#### **3.2 Prosedur**

##### **3.2.1 Sintesis ZIF-8**

Metode sintesis *Zeolitic Imidazolate Frameworks-8* (ZIF-8) dilakukan sesuai dengan metode yang dilakukan oleh Sulistiyo (2013) yaitu dengan perbandingan logam:ligan adalah 1:2. Sintesis ZIF-8 diawali dengan melarutkan 2,091 g (0,008 mol)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dalam 15 mL *N,N*-dimetil formamida. Kemudian, 1,313 g (0,016 mol) 2-metil-imidazol dilarutkan dalam 15 mL *N,N*-dimetil formamida. Setelah itu, larutan seng nitrat tetrahidrat direaksikan dengan larutan 2-metil-imidazol didalam botol pereaksi tertutup dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit agar homogen. Larutan dipanaskan dalam keadaan tertutup dan rapat pada suhu  $120^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Campuran yang terbentuk didinginkan hingga mencapai suhu kamar. Endapan yang

terbentuk dipisahkan dengan cara dekantasi. Padatan yang terbentuk dicuci dengan 15 mL metanol (MeOH) dan didiamkan selama 24 jam. Pencucian dengan metanol dilakukan sebanyak dua kali. Padatan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu 70°C selama 2 jam. Sampel yang terbentuk kemudian dikarakterisasi dengan instrumen XRD, SEM-EDX, FTIR, TGA, dan adsorpsi-desorpsi nitrogen.

### 3.2.2 Sintesis ZIF-8/Al-MCM-41

ZIF-8/Al-MCM-41 disintesis dengan mereaksikan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  : 2-metil imidazol = 1: 2 dalam pelarut *N,N*-dimetil formamida dengan penambahan sejumlah Al-MCM-41. Pada penelitian ini dilakukan variasi massa Al-MCM-41, yaitu 50, 100, 200 dan 400 mg. Sebanyak 1,313 g (0,016 mol) 2-metil imidazol dilarutkan dalam 15 mL *N,N*-dimetil formamida. Larutan tersebut kemudian ditambahkan dengan Al-MCM-41 (sesuai variasi massa) dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit. Saat pengadukan berlangsung, dilarutkan pula 2,091 g (0,008 mol)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dalam 15 mL *N,N*-dimetil formamida. Setelah itu, larutan seng nitrat direaksikan dengan larutan 2-metil-imidazol didalam botol pereaksi tertutup dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 2 jam (Kondo dkk., 2012). Larutan dipanaskan dalam keadaan tertutup dan rapat pada suhu 120°C selama 24 jam. Campuran yang terbentuk didinginkan hingga suhu kamar. Endapan yang terbentuk dipisahkan dengan cara dekantasi. Endapan selanjutnya dicuci dengan 15 mL metanol sebanyak dua kali dan dikeringkan dalam oven pada suhu 70°C selama 2 jam. Sampel yang terbentuk kemudian dikarakterisasi dengan instrumen XRD, SEM-EDX, FTIR, TGA, dan adsorpsi-desorpsi nitrogen.

## 3.3 Karakterisasi Hasil Sintesis ZIF-8

### 3.3.1 X-Ray Diffraction

Material hasil sintesis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X. Sumber sinar yang digunakan untuk pengukuran adalah radiasi Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), dengan percepatan tegangan dan arus berturut-turut 40 kV dan 30 mA.

Analisis dilakukan pada sudut  $2\theta$  antara  $5\text{--}50^\circ$  dengan interval scan  $0,020^\circ$ . Hasil karakterisasi berupa data (kurva) antara intensitas puncak difraksi sampel dan sudut  $2\theta$ . Difraktogram ZIF-8 dan ZIF-8 pada Al-MCM-41 dibandingkan dengan ZIF-8 referensi.

### **3.3.2 Fourier Transform Infrared (FTIR)**

Analisa keberadaan jenis gugus fungsi pada material ZIF-8 dilakukan dengan instrumen FTIR. Sebelum dikarakterisasi, material hasil sintesis dicampur dengan KBr dengan perbandingan 1:99. Campuran sampel dan KBr digerus hingga sampel dan KBr tercampur secara merata. Campuran yang telah digerus diletakkan pada cetakan pelet dan ditekan dengan penekan hidrolik sehingga terbentuk pelet. Pelet tersebut selanjutnya diletakkan dalam *holder* dan dikarakterisasi dengan spektrofotometer FTIR pada bilangan gelombang  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ .

### **3.3.3 Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)**

Material hasil sintesis dikarakterisasi struktur morfologi kristal, ukuran partikel dan persebaran unsurnya dengan instrumen SEM-EDX. Preparasi sampel ZIF-8 dan ZIF-8/Al-MCM-41 dilakukan dengan peletakkan sedikit sampel pada permukaan pan yang telah diberi *copper tipe*. Kemudian dilakukan *coating* agar permukaan sampel menjadi konduktif. Sampel yang telah dicoating kemudian dimasukkan dalam spesimen *chamber* untuk dideteksi oleh SEM-EDX.

### **3.3.4 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)**

Stabilitas termal ZIF-8 dianalisa dengan instrumen (TGA). Sampel ZIF-8 dan ZIF-8/Al-MCM-41 hasil sintesis ditimbang sebanyak  $\pm 10\text{ mg}$  lalu dimasukkan dalam *holder* untuk dipanaskan dengan laju  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$  pada suhu  $30\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$  dengan aliran gas udara.

### 3.3.5 Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Pengukuran luas permukaan dan distribusi ukuran pori suatu material dilakukan dengan instrumen *Surface Area Analyzer*. Pengukuran ini dilakukan berdasarkan isothermal adsorpsi-desorpsi menggunakan gas nitrogen. Suhu *digesting* yang digunakan adalah 250° C dan akan didapat nilai  $P/P_0$  dan nilai transformasi BET  $[1/W(P/P_0)]$  untuk perhitungan luas area.



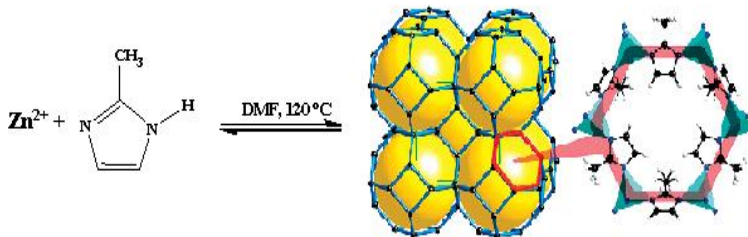
## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dilakukan sintesis material ZIF-8 dan ZIF-8/Al-MCM-41 dengan metode solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam. ZIF-8 disintesis dengan prekursor seng nitrat tetrahidrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dan 2-metil imidazol (2-MeIM) dalam pelarut *N,N*-dimetil formamida. Selanjutnya, ZIF-8 disintesis pada pendukung Al-MCM-41 dengan variasi massa Al-MCM-41 50, 100, 200 dan 400 mg. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan instrumen XRD, FTIR, SEM-EDX, TGA dan adsorpsi-desorpsi nitrogen. Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui kristalinitas, gugus fungsi, morfologi permukaan, stabilitas termal, dan luas permukaan pori dari padatan hasil sintesis.

### 4.1 Sintesis ZIF-8

ZIF-8 pada penelitian ini disintesis dengan metode solvotermal selama 24 jam yang didasarkan pada penelitian Sulistiyo (2013) dan Nadifah (2015). Metode solvotermal dipilih karena memiliki kemampuan untuk meningkatkan kelarutan reaktan, material kristal sempurna dan membuat fase-fase metastabil (Feng & Guanghai, 2011). Sintesis ZIF-8 dilakukan dalam pelarut *N,N*-dimetil formamida (Nadifa, 2015). Prekursor yang digunakan dalam penelitian ini adalah ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) sebagai sumber logam, 2-metil imidazol (2-MeIM) sebagai ligan organik, dan Al-MCM-41 sebagai padatan pendukung mesopori. Perbandingan mol seng nitrat : ligan yang digunakan adalah 1 : 2.

Menurut Jiang dkk. (2015), ZIF-8 yang terbentuk tersusun atas atom seng yang mengikat empat atom nitrogen dari ligan 2-MeIm, sehingga terkoordinasi secara tetrahedral. Dalam *cluster* yang terbentuk, atom Zn dihubungkan oleh atom N pada ligan 2-MeIm yang membentuk unit kristal berbentuk kubus. Reaksi pembentukan kristal ZIF-8 dalam pelarut *N,N*-dimetil formamida diperkirakan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Reaksi pembentukan ZIF-8 (Bux dkk., 2009)

Sintesis ZIF-8 diawali dengan melarutkan 2,091 g (0,008 mol)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dalam 15 mL *N,N*-dimetil formamida dan diaduk hingga larut. Kemudian dilarutkan pula 1,313 g (0,016 mol) 2-metil imidazol (2-MeIM) dalam 15 mL *N,N*-dimetil formamida. Selanjutnya, kedua larutan direaksikan dalam botol pereaksi tertutup dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit. Campuran kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 120 °C selama 24 jam. Pemanasan dilakukan pada suhu 120 °C, karena pada suhu tersebut mendekati titik didih dari DMF dan dapat menghasilkan kristalinitas yang tinggi (Phan dkk., 2009). Selain itu, pada suhu dan waktu reaksi tersebut merupakan kondisi optimum dalam sintesis ZIF-8 (Kurniansyah, 2013). Setelah pemanasan selama 24 jam, terbentuk padatan berwarna kuning muda yang menempel pada dinding botol duran dan sisa DMF, seperti yang terlihat pada Gambar 4.2. Pengamatan ini sesuai dengan hasil yang telah dilaporkan oleh Park dkk. (2006). Padatan dipisahkan dari pelarut DMF dengan cara dekantasi. Setelah itu, padatan dicuci dengan 15 mL metanol dan didiamkan selama 24 jam. Pencucian dengan metanol sebanyak dua kali bertujuan untuk menghilangkan sisa pelarut DMF yang terikat pada kerangka kristal ZIF-8. Kemudian, padatan dipanaskan dalam oven pada suhu 70 °C selama 2 jam untuk menghilangkan sisa metanol, hingga terbentuk padatan berwarna putih.

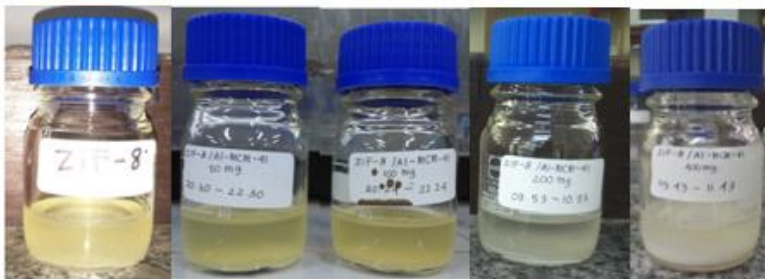
Pada penelitian ini dilakukan variasi penambahan Al-MCM-41. Al-MCM-41 merupakan padatan mesopori yang digunakan sebagai padatan *support* pada sintesis ZIF-8. Al-MCM-41 yang digunakan memiliki rasio Si/Al =15. Penambahan Al-MCM-41 dilakukan dengan variasi 50, 100, 200 dan 400 mg. Material ZIF-8 yang disintesis dengan penambahan Al-MCM-41 dinotasikan seperti pada Tabel 4.1.

Tabel 4. 1 Notasi material hasil sintesis

Material	Notasi
ZIF-8 murni	ZIF-8
ZIF-8/Al-MCM-41 (50 mg)	ZIF-8/AM50
ZIF-8/Al-MCM-41 (100 mg)	ZIF-8/AM100
ZIF-8/Al-MCM-41 (200 mg)	ZIF-8/AM200
ZIF-8/Al-MCM-41 (400 mg)	ZIF-8/AM400

Sintesis dilakukan dengan melarutkan 1,313 g (0,016 mol) 2-metil imidazol dan Al-MCM-41 dalam 15 mL *N,N*-dimetil formamida dan diaduk selama 30 menit. Kemudian dilarutkan 2,091 g (0,0008 mol)  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  dalam 15 mL *N,N*-dimetil formamida dan diaduk hingga larut. Selanjutnya kedua larutan dicampurkan dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 2 jam. Ketika proses pengadukan, Al-MCM-41 terlihat mengendap pada dasar botol duran, yang menunjukkan bahwa Al-MCM-41 tidak larut dalam DMF pada suhu ruang. Hal ini sesuai dengan penelitian Kondo dkk. (2012) bahwa kristal ZIF-8 akan tumbuh disekitar permukaan dari silika mesopori, sehingga silika mesopori tidak akan larut pada saat pengadukan. Kemudian, campuran dipanaskan dalam oven pada suhu 120 °C selama 24 jam. Setelah pemanasan selama 24 jam, terbentuk endapan berwarna putih kekuningan. Endapan putih dimungkinkan adalah Al-MCM-41 yang masih belum larut setelah pemanasan. Pada ZIF-8/AM50, ZIF-8/AM100 terbentuk larutan berwarna kuning dengan sedikit endapan putih yang menempel pada dasar botol. Sedangkan pada ZIF-8/AM200 dan ZIF-8/AM400 terbentuk larutan kuning dengan

endapan putih yang semakin banyak pada dasar botol duran seperti yang terlihat pada Gambar 4.2. Hal ini dikarenakan massa Al-MCM-41 yang ditambahkan semakin banyak dan tidak larut.



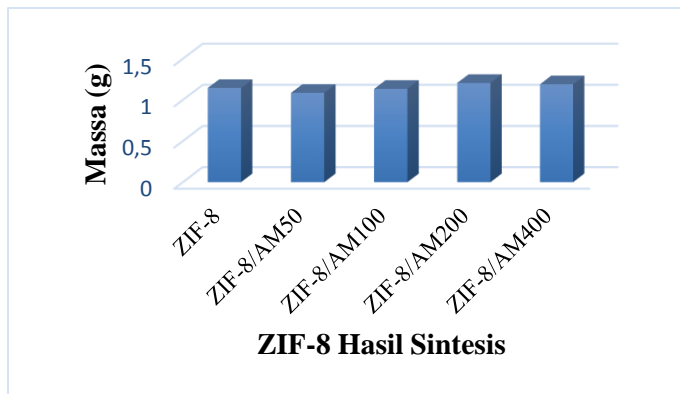
Gambar 4.2 Hasil sintesis ZIF-8, ZIF-8/AM50, ZIF-8/AM100, ZIF-8/AM200, ZIF-8/AM 400 setelah pemanasan

Endapan ZIF-8/Al-MCM-41 kemudian dicuci dengan metanol untuk menghilangkan sisa pelarut DMF yang terikat pada kristal. Pencucian dengan metanol dilakukan sebanyak dua kali. Proses pencucian dengan metanol didiamkan selama 24 jam. Kemudian, endapan dikeringkan dalam oven pada suhu 70 °C selama 2 jam hingga terbentuk padatan kering berwarna putih. Secara fisik, hasil padatan ZIF-8 dengan penambahan Al-MCM-41 berupa padatan putih seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 ZIF-8 murni dan ZIF-8 hasil sintesis dengan variasi penambahan Al-MCM-41

Selanjutnya, padatan hasil sintesis ditimbang dengan neraca analitik. Diagram perbandingan massa ZIF-8 yang disintesis dengan variasi Al-MCM-41 ditunjukkan pada Gambar 4.4. Massa terbesar diperoleh pada variasi ZIF-8/AlM200 yaitu 1,2065 g. Hal ini dimungkinkan bahwa penambahan Al-MCM-41 dalam jumlah banyak dapat mengganggu proses nukleasi dan pertumbuhan kristal. Selain itu, struktur dari Al-MCM-41 yang berupa material amorf dimungkinkan dapat mengganggu pertumbuhan kristal dari ZIF-8.



Gambar 4.4 Massa ZIF-8 dengan penambahan Al-MCM-41

## 4.2 Karakterisasi Material Hasil Sintesis

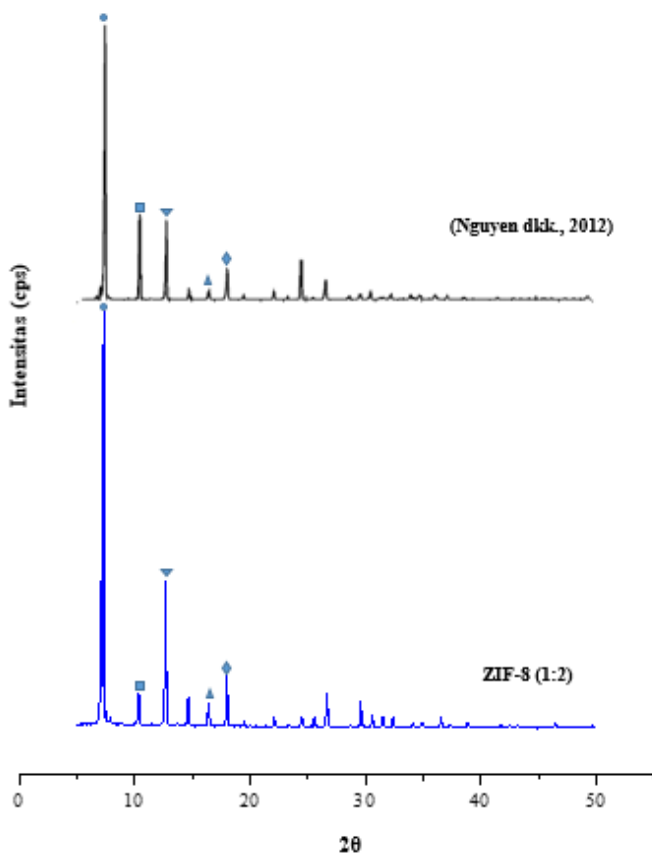
### 4.2.1 Karakterisasi dengan Difraksi Sinar-X (XRD)

Karakterisasi dengan XRD dilakukan untuk identifikasi kristalinitas ZIF-8 hasil sintesis dengan penambahan Al-MCM-41. Pola difraksi dimonitor pada rentang  $2\theta = 5 - 50^\circ$  dengan panjang gelombang radiasi Cu K $\alpha$  (1,5406 Å). Penentuan kesesuaian struktur kristal dari sampel dilakukan dengan pencocokkan setiap puncak yang muncul pada difraktogram dengan nilai sudut  $2\theta$  referensi. Jika semua sudut  $2\theta$  teridentifikasi, maka terdapat kesesuaian struktur kristal hasil sintesis dengan referensi (West, 1989).

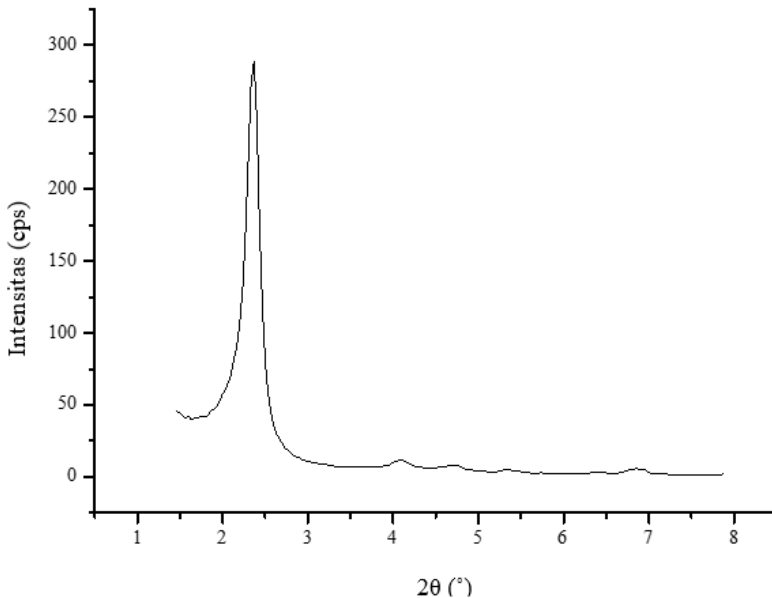
Difraktogram dari padatan ZIF-8 hasil sintesis yang ditunjukkan pada Gambar 4.5, memiliki puncak karakteristik  $2\theta = 7,31^\circ; 10,33^\circ; 12,56^\circ; 16,43^\circ; 17,99^\circ$ . Puncak karakteristik ZIF-8 hasil sintesis tersebut sesuai dengan pola difraktogram ZIF-8 yang disintesis oleh Nguyen dkk. (2012), yaitu puncak pada sudut  $2\theta = 7,29^\circ$  dengan intensitas kuat, puncak pada sudut  $2\theta = 10,32^\circ$  dan  $12,65^\circ$  dengan intensitas sedang, serta puncak pada sudut  $2\theta = 16,50^\circ$  dan  $18,10^\circ$  dengan intensitas lemah. Kesesuaian difraktogram ZIF-8 hasil sintesis dengan referensi menunjukkan bahwa ZIF-8 telah berhasil disintesis.

Difraktogram ZIF-8 hasil sintesis menunjukkan lebar puncak yang kecil dengan intensitas yang tinggi. Hal ini mengindikasikan bahwa ZIF-8 hasil sintesis mempunyai kristalinitas yang tinggi dan ukuran partikel yang besar. Hal tersebut sesuai dengan yang telah dilaporkan oleh Prasetyoko (2014), bahwa semakin kecil lebar puncak difraksi, maka semakin besar ukuran partikel kristalnya.

Padatan Al-MCM-41 merupakan padatan silika mesopori berbentuk *amorf*. Berdasarkan penelitian yang dilakukan Dewi dan Ediati (2011), puncak karakteristik dari Al-MCM-41 muncul pada sudut  $2\theta = 1,5 - 2^\circ$ . Hal ini juga dilaporkan pula oleh Brahmi dkk. (2016) bahwa puncak karakteristik MCM-41 terdiri dari puncak kuat pada  $2\theta = 2,04^\circ$ . Puncak tersebut menandakan struktur silika *amorf* telah terbentuk. Selain itu, terdapat pula puncak tambahan yang muncul pada sudut  $2\theta$  disekitar  $4^\circ$ . Beck dkk. (1992) juga melaporkan bahwa puncak karakteristik dari difraksi heksagonal MCM-41 terdiri dari puncak kuat pada  $2\theta = 1,8 - 2,4^\circ$ .



Gambar 4.5 Difraktogram XRD ZIF-8 hasil sintesis (1:2) dan ZIF-8 hasil referensi (● = 7,31°; ■ = 10,33°; ▼ = 12,56°; ▲ = 16,43°; ◆ = 17,99°) (Nguyen dkk., 2012)

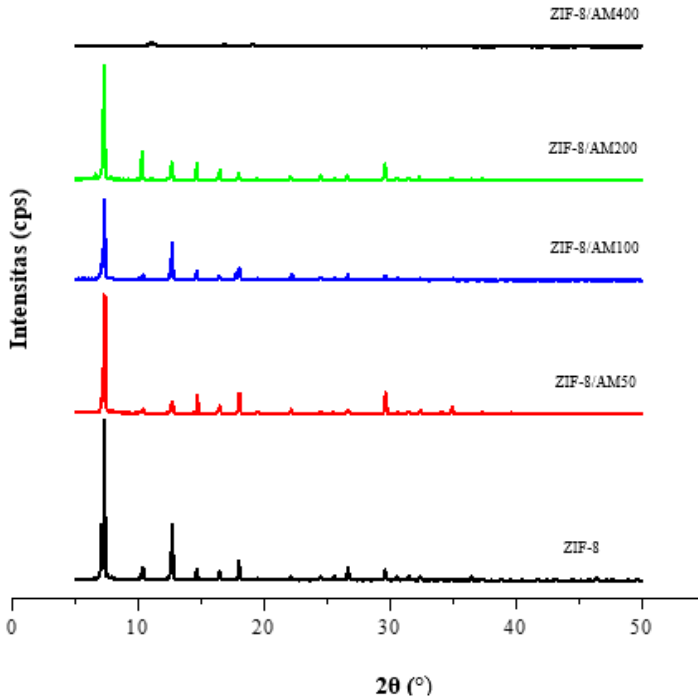


Gambar 4.6 Difraktogram XRD Al-MCM-41 Si/Al=15

Berdasarkan difraktogram pada Gambar 4.7 menunjukkan bahwa ZIF-8/AM50, ZIF-8/AM100 dan ZIF-8/AM200 memiliki puncak karakteristik yang sama dengan ZIF-8 hasil sintesis. Selain itu, tidak terdapat adanya puncak khas dari Al-MCM-41 yang terdeteksi pada difraktogram ZIF-8. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Kondo dkk. (2012), bahwa penambahan silika mesopori SBA-15 pada sintesis Cu-BTC tidak menghasilkan puncak baru pada difraktogram hasil sintesis Cu-BTC/SBA15. Sehingga dapat disimpulkan bahwa ZIF-8 telah berhasil tumbuh pada permukaan Al-MCM-41. Sedangkan pada ZIF-8/AM400 tidak terdapat puncak karakteristik dari ZIF-8 sebagaimana yang telah dilaporkan oleh Nguyen dkk. (2012). Hal ini dimungkinkan karena Al-MCM-41 bersifat *amorf*, dan penambahan ZIF-8 dalam jumlah besar tidak lagi berfungsi sebagai



pedatan pendukung, namun dapat mengganggu pertumbuhan kristal pada ZIF-8.



Gambar 4.7 Difraktogram ZIF-8 hasil sintesis dengan variasi penambahan Al-MCM-41

Difraktogram pada Gambar 4.7 juga menunjukkan bahwa terjadi sedikit pergeseran puncak pada masing–masing variasi dan intensitas puncak yang berbeda seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Pola difraktogram ZIF-8 hasil sintesis dan referensi

Sampel	Sudut 2 $\theta$				
	Puncak 1	Puncak 2	Puncak 3	Puncak 4	Puncak 5
ZIF-8	7,30°	10,33°	12,56°	16,45°	17,99°
ZIF-8/AM50	7,27°	10,38°	12,63°	16,46°	18,02°
ZIF-8/AM100	7,29°	10,33°	12,65°	16,43°	18,09°
ZIF-8/AM200	7,27°	10,26°	12,64°	16,48°	17,95°
ZIF-8/AM400	7,39°	10,99°	12,11°	16,87°	18,99°
Nguyen dkk., 2012	7,29°	10,32°	12,65°	16,50°	18,01°

Pada ZIF-8/AM50, ZIF-8/AM100 dan ZIF-8/AM200 terjadi pergeseran, namun tidak secara signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan Al-MCM-41 sebesar 50, 100 dan 200 mg tidak menyebabkan perubahan struktur kristal dari ZIF-8 maupun penambahan kristal baru pada material ZIF-8 hasil sintesis. Pergeseran terbesar posisi puncak sudut 2 $\theta$  terhadap puncak khas ZIF-8 adalah pada variasi ZIF-8/AM400. Pada ZIF-8/AM400 terbentuk material *amorf* sesuai dengan Gambar 4.7. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan Al-MCM-41 sebanyak 400 mg dapat menyebabkan perubahan struktur kristal.

Penambahan Al-MCM-41 pada ZIF-8 mempengaruhi nilai derajat kristalinitas material hasil sintesis ZIF-8 pada setiap variasi seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.3. Pola pembentukan kristal ZIF-8 hasil sintesis dapat dilakukan dengan perhitungan terhadap luasan daerah dibawah kurva pada masing-masing puncak utama. Perhitungan persentase kristalinitas relatif didasarkan pada metode perhitungan yang dilakukan oleh Venna dkk. (2010), yaitu dengan membagi luas total daerah dibawah kurva dengan total luas sampel

yang memiliki daerah dibawah kurva paling besar. Sampel yang memiliki luas area total paling besar digunakan sebagai standar dengan asumsi kristalinitas 100%. Puncak yang digunakan adalah tiga puncak karakteristik dari ZIF-8 yang ditabulasikan dalam Tabel 4.3 dengan perhitungan pada Lampiran B.3.

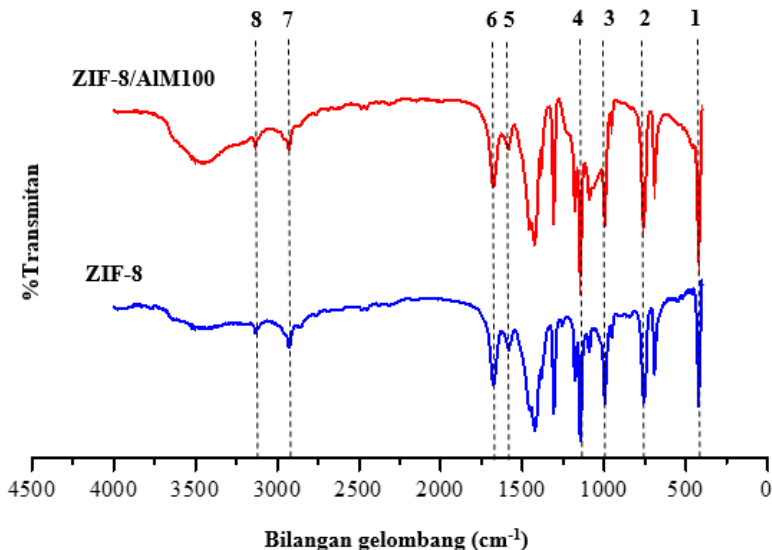
Tabel 4.3 Derajat kristalinitas ZIF-8 hasil sintesis

Sampel	Sudut 2 $\theta$ (°)			Derajat kristalinitas (%)
	Puncak 1	Puncak 2	Puncak 3	
ZIF-8	22070,02	1789,44	8091,54	100
ZIF-8/AM50	16689,78	566,12	1689,95	59,26
ZIF-8/AM100	11489,56	746,87	5530,64	55,60
ZIF-8/AM200	16737,71	3993,22	2616,05	73,07
ZIF-8/AM400	293	392	305	3,09

Berdasarkan Tabel 4.3 menunjukkan adanya penurunan kristalinitas ZIF-8 dengan bertambahnya massa Al-MCM-41. Hal tersebut dikarenakan material Al-MCM-41 yang ditambahkan memiliki sifat *amorf* (Zhao dkk., 1996), sehingga penambahan Al-MCM-41 pada ZIF-8 menyebabkan kristalinitas dari ZIF-8 menurun. Gambar 4.7 menunjukkan bahwa pelebaran dan intensitas puncak pada masing-masing sampel berbeda. Lebar puncak difraksi dapat digunakan untuk identifikasi ukuran kristal dan kristalinitas dari suatu material berdasarkan intensitas peak pada masing-masing sampel. Semakin kecil ukuran partikel suatu material, pelebaran puncak difraksi semakin besar (Prasetyoko dkk, 2014).

#### 4.2.2 Karakterisasi dengan Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

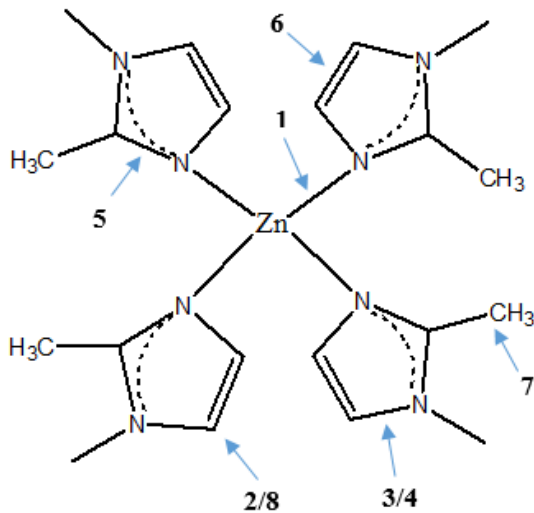
Karakterisasi dengan FTIR bertujuan untuk identifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam kristal ZIF-8. Karakterisasi dengan FTIR didasarkan pada penyerapan radiasi inframerah oleh suatu molekul pada energi (frekuensi) tertentu. Penyerapan energi tersebut menyebabkan inti-inti atom yang terikat secara kovalen bervibrasi, sehingga terjadi perubahan momen dipol. Panjang gelombang serapan bergantung pada jenis ikatan yang terbentuk. Gugus fungsi yang terdeteksi dibandingkan dengan spektrum standar. Karakterisasi dilakukan pada serapan bilangan gelombang 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  dan diperoleh spektra dari sampel hasil sintesis yang dapat ditunjukkan pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Spektra FTIR ZIF-8 dan ZIF-8/AM100

Spektra FTIR ZIF-8 hasil sintesis pada Gambar 4.8 menunjukkan adanya 8 puncak serapan utama. Pada ZIF-8 hasil sintesis menunjukkan pita serapan yang tajam pada bilangan gelombang sekitar  $420\text{ cm}^{-1}$ , yaitu vibrasi ulur Zn-N [1]. Hal ini menandakan bahwa telah terbentuk ikatan antara Zn dengan N pada ligan 2-metil imidazol. Puncak serapan tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh He dkk. (2014) yaitu munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang  $421\text{ cm}^{-1}$ . Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $760\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi C-H keluar bidang (Silverstain dkk., 2005) [2]. Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $995\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi tekuk C-N [3]. Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $1146\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi ulur C-N aromatik [4]. Pita serapan dengan intensitas lemah pada bilangan gelombang sekitar  $1583\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi tekuk C=N pada ligan imidazol [5]. Lemahnya pita serapan pada bilangan gelombang tersebut menunjukkan bahwa atom Zn telah berikatan dengan atom N pada ligan 2-metil imidazol. Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $1680\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi ulur C=C aromatik [6]. Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $2930\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur C-H alifatik ( $\text{sp}^3$ ) [7]. Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar  $3134\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur CH aromatik ( $\text{sp}^2$ ) [8]. Ilustrasi ikatan yang terjadi pada struktur ZIF-8 ditunjukkan pada Gambar 4.8 yang sesuai dengan puncak serapan pada masing-masing bilangan gelombang (Tabel 4.4).

Pergeseran bilangan gelombang pada Gambar 4.9 dimungkinkan karena adanya pengaruh penambahan Al-MCM-41 pada ZIF-8 hasil sintesis. Pengaruh penambahan Al-MCM-41 menyebabkan material ZIF-8 menempel pada permukaan pendukung Al-MCM-41 yang berfungsi sebagai *support* dalam pembentukan kristal. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Pinto dkk. (2013) bahwa material UiO-66 akan menempel dipermukaan material pendukungnya secara fisik.



Gambar 4. 9 Ilustrasi unit ZIF-8

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Hui dkk. (2006), Al-MCM-41 mempunyai puncak serapan karakteristik pada daerah sekitar  $959\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ . Puncak tersebut menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O-M (M: ion logam), yang merupakan indikasi bahwa Al telah masuk dalam struktur MCM-41 abu layang. Selain itu Al-MCM-41 juga menunjukkan puncak serapan karakteristik pada daerah sekitar  $455\text{ cm}^{-1}$ . Puncak tersebut menunjukkan adanya vibrasi tekuk dari kerangka  $\text{SiO}_4$ . Pada Gambar 4.9 menunjukkan bahwa penambahan silika Al-MCM-41 tidak menimbulkan pita serapan baru pada spektra IR ZIF-8, namun mengakibatkan terjadinya pergeseran puncak yang tidak signifikan dan perbedaan persentase transmitan seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.4. Hal ini membuktikan bahwa penambahan silika mesopori tidak menyebabkan adanya ikatan baru dengan ZIF-8 dan tidak pula mengubah struktur kristal ZIF-8.

Tabel 4.4 Pita serapan ZIF-8 dengan penambahan Al-MCM-41

Puncak	Bilangan Gelombang (cm <sup>-1</sup> )			Keterangan
	Nadifah (2015)	ZIF-8	ZIF-8/AM100	
1	420,45	420,5	420,5	Vibrasi ulur Zn-N
2	759,90	758,05	758,98	Vibrasi tekuk CH keluar bidang
3	995,20	995,3	995,3	Vibrasi tekuk C-N
4	1145,64	1145,75	1145,75	Vibrasi ulur C-N
5	1581,19	1583,61	1583,61	Vibrasi tekuk C=N
6	1679,88	1683,61	1678,13	Vibrasi ulur C=C
7	2929,67	2928,04	2929,97	Vibrasi ulur CH sp <sup>3</sup>
8	3134,11	3134,43	3136,36	Vibrasi ulur CH sp <sup>2</sup>

#### 4.2.3 Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX)

Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray* (SEM EDX) bertujuan untuk menentukan morfologi permukaan dan persebaran unsur penyusun ZIF-8. Pada penelitian ini, karakterisasi SEM hanya dilakukan pada ZIF-8 dan ZIF-8/AM-100 untuk mengetahui morfologi padatan kristal ZIF-8 dan morfologi kristal ZIF-8 pada pendukung silika mesopori Al-MCM-41.

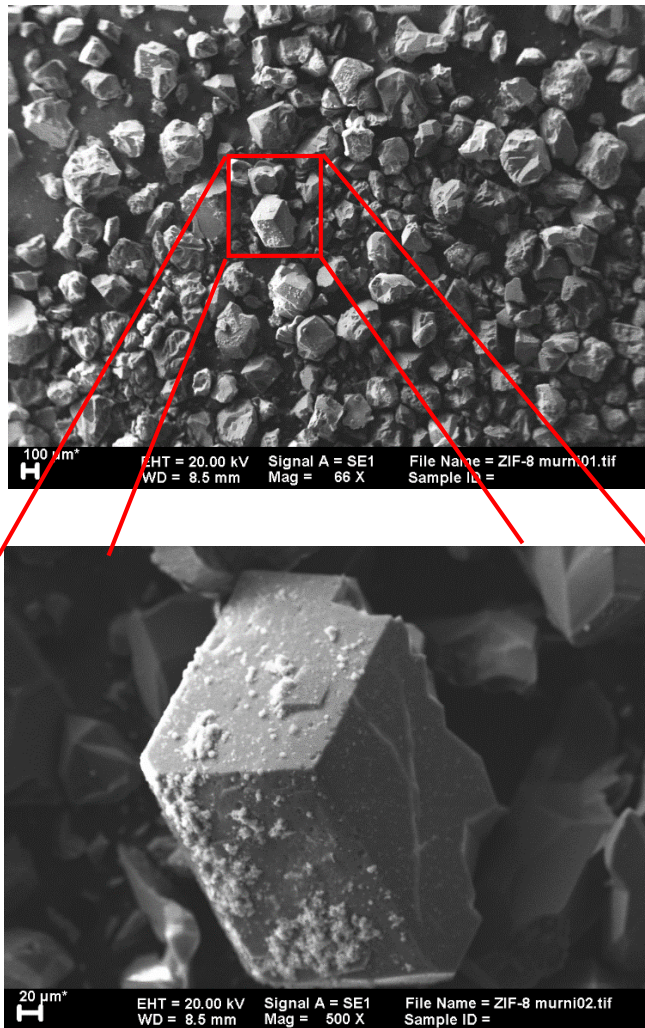
Morfologi kristal ZIF-8 ditunjukkan pada Gambar 4.10. ZIF-8 hasil sintesis memiliki bentuk kotak dengan ukuran yang besar. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilaporkan oleh Nguyen dkk. (2012) bahwa morfologi ZIF-8 berbentuk kotak. Morfologi bentuk kotak kubus mengindikasikan adanya ikatan antara kation logam (Zn<sup>2+</sup>) dengan ligan imidazol (Me-Im) secara tetrahedral membentuk cincin segi empat dari kluster ZnN<sub>4</sub> (Cho dkk., 2013). Ligan imidazol berfungsi sebagai ligan jembatan

(*bridge*) yang menjembatani logam Zn. Pengamatan SEM ini mendukung difraktogram XRD ZIF-8 hasil sintesis (Gambar 4.5), yang menunjukkan bahwa semakin tinggi intensitas puncak pada hasil XRD, maka kristal yang terbentuk semakin kristalin atau teratur. Ukuran kristal ditunjukkan oleh lebar puncak difraksi. Berdasarkan difraktogram pada Gambar 4.5, menunjukkan bahwa ZIF-8 memiliki pelebaran puncak difraksi yang kecil. Hal ini mengindikasikan bahwa ukuran kristal ZIF-8 yang terbentuk semakin besar (Prasetyoko, 2014).

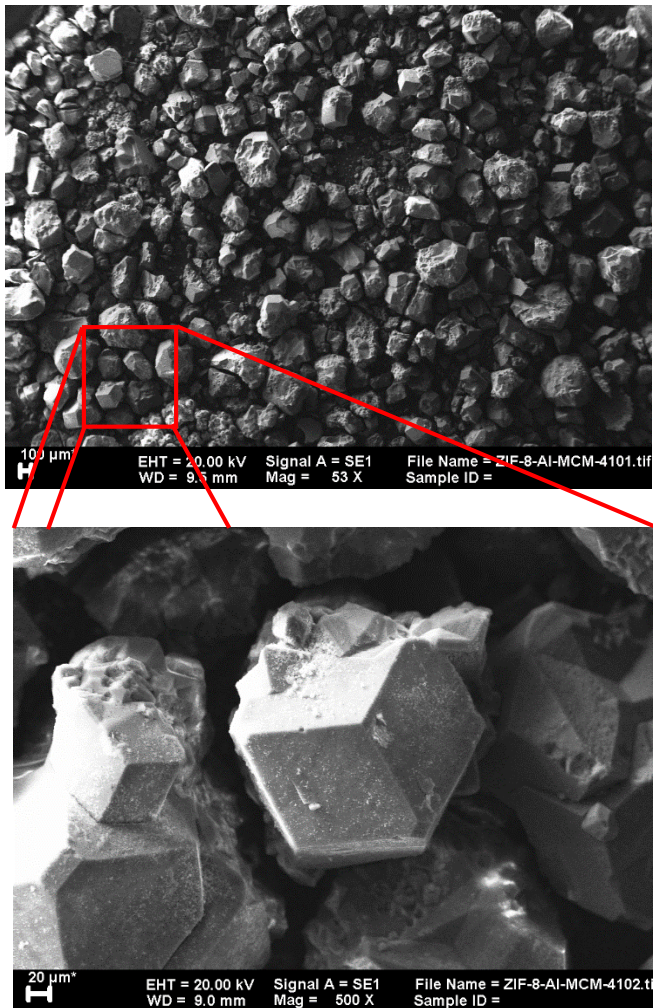
Berdasarkan Gambar 4.11 menunjukkan bahwa morfologi ZIF-8 yang disintesis pada Al-MCM-41 memiliki bentuk yang hampir sama dengan ZIF-8 murni. Secara fisik, ukuran partikel ZIF-8/AM100 lebih kecil dari pada ZIF-8 murni. Kristal ZIF-8 juga memiliki struktur yang lebih teratur dibandingkan dengan ZIF-8/AlM100. Hal ini mendukung hasil XRD bahwa penambahan Al-MCM-41 menyebabkan terjadinya penurunan intensitas, sehingga partikel kristal dari ZIF-8 tidak teratur. Selain itu ukuran partikel kristal ditunjukkan pada lebar puncak difraksi. Semakin kecil lebar puncak difraksi, maka ukuran partikelnya akan semakin besar (Prasetyoko, 2014).

Penentuan kadar unsur penyusun ZIF-8 dan ZIF-8/AlM100 dilakukan dengan karakterisasi *Energy Dispersive X-Ray* (EDX). Secara umum unsur penyusun dari material ZIF-8 meliputi Zn, C, dan N. Pada penelitian ini digunakan padatan silika mesopori berupa Al-MCM-41 sebagai *support* pembentukan kristal ZIF-8. Komponen unsur penyusun Al-MCM-41 berupa Si, Al, dan O. ZIF-8 pada pendukung Al-MCM-41 dapat dimungkinkan terdapat kandungan Si dan Al. Pada karakterisasi EDX, setiap unsur akan menunjukkan puncak karakteristik pada spektra EDX. Hasil SEM-EDX ZIF-8 hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.12.

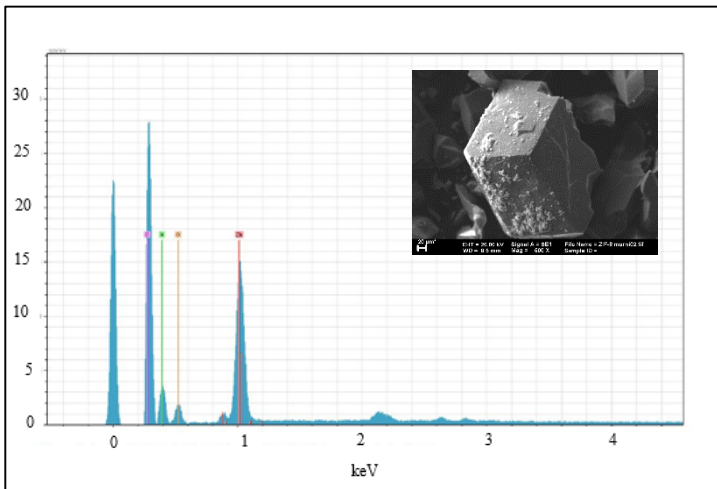


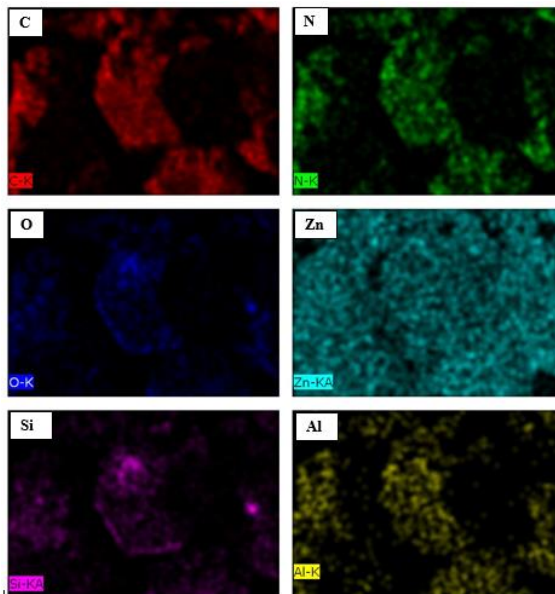
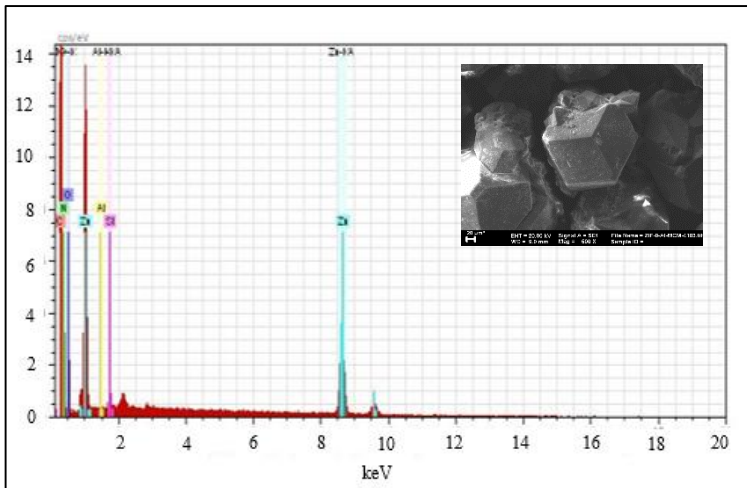


Gambar 4.10 SEM ZIF-8



Gambar 4.11 SEM ZIF-8/AlM100





Gambar 4.13 Mapping SEM-EDX ZIF-8/AM100

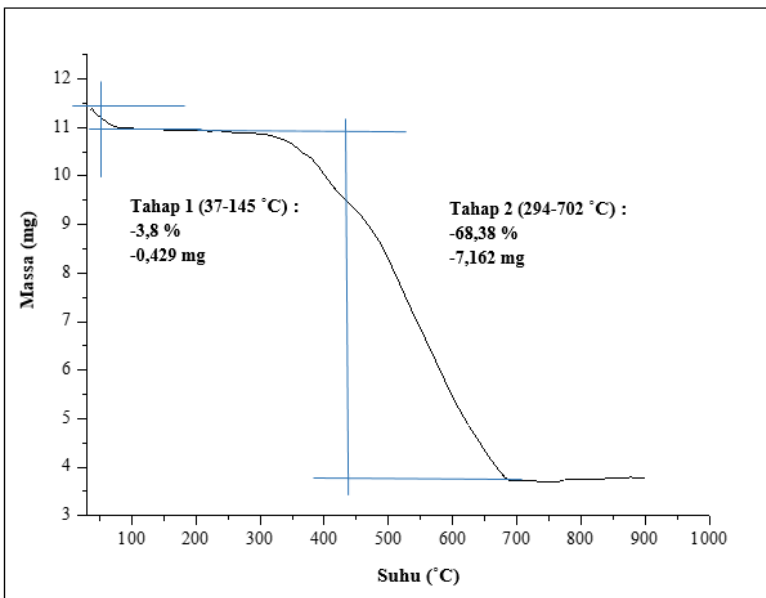
Persentase unsur penyusun ZIF-8 hasil sintesis ditunjukkan pada Tabel 4.5. Berdasarkan Tabel 4.5 terdapat kandungan Si dan Al dalam jumlah sedikit pada ZIF-8/AM100. Hal ini menunjukkan bahwa material ZIF-8 telah berhasil disintesis pada pendukung Al-MCM-41. Selain itu terjadi kenaikan Zn sebesar 1,81% pada ZIF-8/AM100. Hal ini menunjukkan bahwa adanya penambahan Al-MCM-41 menyebabkan material ZIF-8 tumbuh pada permukaan Al-MCM-41 yang berfungsi sebagai *support* dalam pembentukan kristal. Persentase Zn yang lebih banyak dibandingkan dengan Al dimungkinkan bahwa  $\text{Al}^{3+}$  tidak masuk dalam kerangka ZIF-8 sebagai pengganti logam  $\text{Zn}^{2+}$ . Pada material ZIF-8/AM100 terjadi kenaikan persentase unsur N. Hal yang mengkonfirmasi bahwa ikatan yang terbentuk dari unsur N pada ligan imidazol dengan logam Zn semakin banyak. Hal ini juga diperkuat dengan adanya kenaikan unsur Zn pada ZIF-8/AM100.

Tabel 4.5 Perbandingan persentase berat (% berat) unsur-unsur penyusun padatan hasil sintesis

Sampel	Unsur	Persentase (%)
ZIF-8	Zn	8,20
	C	36.64
	N	40,03
	O	15,13
ZIF-8/AM100	Zn	10.01
	C	33.20
	N	40.75
	O	15,74
	Si	0,29
	Al	0,01

#### 4.2.4 Karakterisasi dengan *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA)

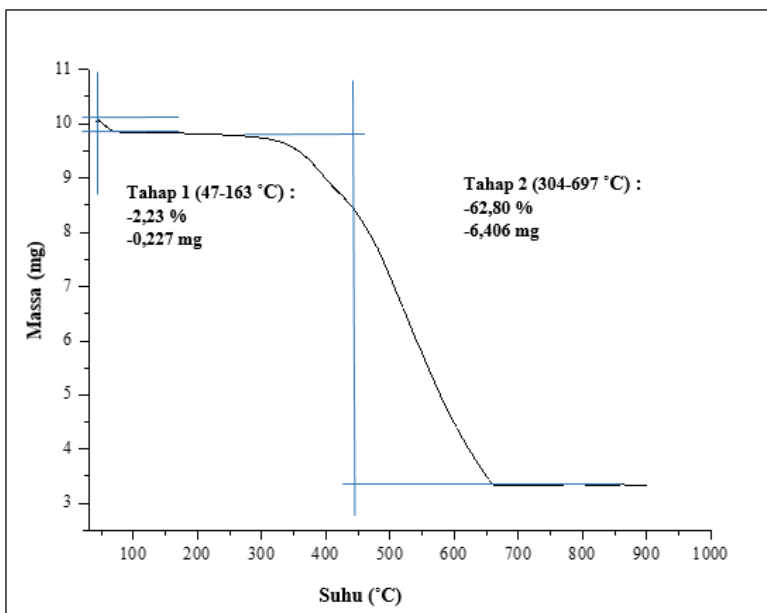
Karakterisasi *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) dilakukan untuk mengetahui kestabilan termal suatu material. Karakterisasi dilakukan pada rentang suhu 30 – 900 °C dengan laju pemanasan 20 °C/menit. Hasil yang didapatkan berupa kurva penurunan massa sampel (mg) terhadap kenaikan suhu (°C). Karakterisasi TGA dilakukan pada sampel ZIF-8 dan ZIF-8/AM100.



Gambar 4.14 Termogram ZIF-8

Berdasarkan Gambar 4.14, ZIF-8 dengan massa awal 11,3 mg mengalami penurunan massa sebanyak dua tahap. Pada rentang suhu 37 – 145 °C, terjadi penurunan massa sebesar 3,8 % (0,429 mg) yang menunjukkan penguapan molekul air yang teradsorpsi pada permukaan material. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan

oleh Park dkk. (2006). Berdasarkan (MSDS 2014), air memiliki dengan 100 °C. Selanjutnya pada rentang suhu 294 - 702 °C terjadi penurunan massa yang tajam sebesar 68,38 % (7,162 mg) yang menunjukkan dekomposisi ligan organik 2-metil imidazol dan terjadi kerusakan struktur kristal ZIF-8 yang menyebabkan ZIF-8 berubah dalam bentuk oksida logam, yaitu ZnO (He dkk., 2013). Kerusakan struktur dari ZIF-8 pada rentang suhu 294 - 702 °C menunjukkan bahwa ZIF-8 tidak stabil pada suhu diatas 294 °C. Pada suhu diatas 702 °C tidak terjadi adanya dekomposisi senyawa ZnO. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa ZnO telah stabil pada suhu 702 °C dengan massa residu sekitar 33,47 % (3,782 mg).



Gambar 4.15 Termogram ZIF-8/AM100

Berdasarkan Gambar 4.15, ZIF-8/AM100 dengan massa awal 10,2 mg mengalami penurunan massa yang sama dengan ZIF-8, yaitu sebanyak dua tahap. Pada rentang suhu 47 – 163 °C, terjadi

penurunan massa sebesar 2,23 % (0,227 mg) karena adanya penguapan molekul air yang terikat secara fisik dan penguapan pelarut DMF yang terperangkap pada kerangka ZIF-8. Diketahui bahwa DMF memiliki titik didih sekitar 153 °C. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Park dkk., (2006). Selanjutnya pada rentang suhu 304 – 697 °C, terjadi penurunan massa sebesar 62,80% karena adanya dekomposisi ligan organik 2-metil imidazol dan terjadi kerusakan pada struktur ZIF-8 yang menyebabkan ZIF-8 berubah menjadi senyawa ZnO. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh He dkk., (2013). Kerusakan struktur dari ZIF-8 pada rentang suhu 304 - 697 °C menunjukkan bahwa ZIF-8 tidak stabil pada suhu diatas 304 °C. Adapun nilai kestabilan termal dan persentase pengurangan massa ditunjukkan pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6 Nilai kestabilan termal dan persentase pengurangan massa pada masing-masing sampel

<b>Hasil</b>		<b>ZIF-8</b>	<b>ZIF-8/AM100</b>
<b>Tahap I</b>	Pengurangan massa	3,80 %	2,23 %
	Suhu	37 - 145 °C	47 - 163 °C
<b>Tahap II</b>	Pengurangan massa	68,38 %	62,80 %
	Suhu	294 - 702 °C	304 - 697 °C
<b>Stabilitas Termal</b>		294 °C	304 °C

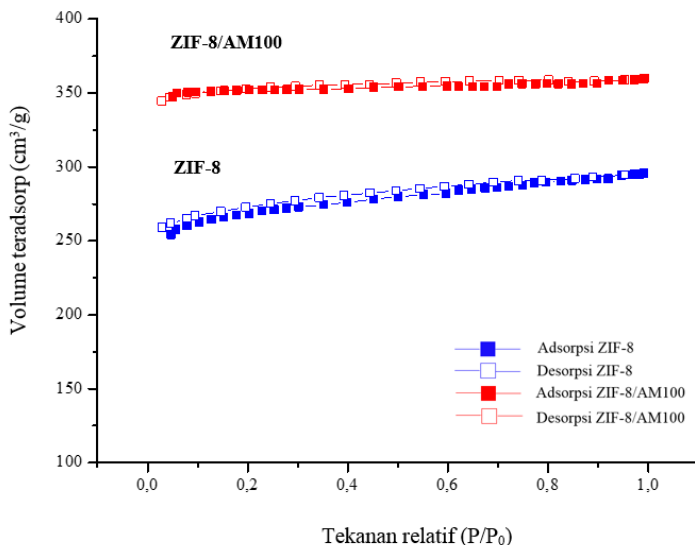
Berdasarkan Tabel 4.6 diketahui bahwa ZIF-8/AM100 memiliki stabilitas termal lebih tinggi dibandingkan dengan ZIF-8. Stabilitas termal yang tinggi menunjukkan bahwa semakin kuat logam dalam mengikat ligan. Penambahan Al-MCM-41 sebagai padatan pendukung mempengaruhi kestabilan termal dari ZIF-8 yang disintesis.

#### 4.2.5 Hasil Karakterisasi dengan Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Karakterisasi adsorpsi-desorpsi nitrogen dilakukan untuk penentuan luas permukaan dan volume pori dari suatu material.

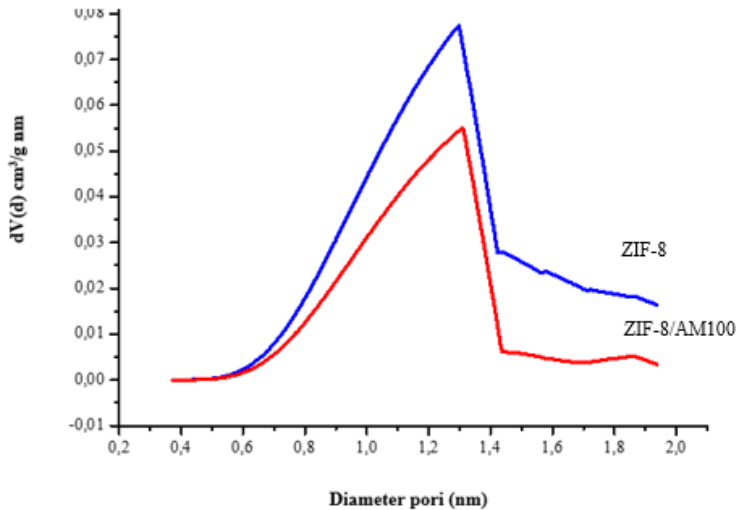


Analisa dilakukan dengan gas inert  $N_2$  pada temperatur rendah (77 K). Metode yang digunakan dalam karakterisasi ini adalah metode BET (*Brunauer, Emmet, and Teller*). Hasil yang diperoleh berupa kurva isoterm yang merupakan hasil plot dari volume  $N_2$  yang teradsorpsi dan terdesorpsi pada pori material dalam keadaan STP terhadap tekanan relatif gas pada suhu konstan ( $P/P_0$ ). Nitrogen ( $N_2$ ) berfungsi sebagai adsorbat yang menempal pada pori material secara fisisorpsi. Fisisorpsi ini tidak tergantung pada sifat dari sampel, tetapi hanya tergantung pada luas permukaan dan struktur pori. Ikatan yang terjadi antara adsorben ( $N_2$ ) dan adsorbat (ZIF-8) adalah ikatan Van der Waals. Ikatan Van der Waals merupakan ikatan lemah, sehingga ketika terjadi proses desorpsi,  $N_2$  dapat secara mudah keluar dari pori adsorben (ZIF-8). Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi  $N_2$  dari ZIF-8 dan ZIF-8/AM100 ditunjukkan pada Gambar 4.16.



Gambar 4.16 Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi  $N_2$  material hasil sintesis

Analisa distribusi ukuran pori dilakukan dengan metode *Horvarty and Kavanzoe* (HK). Metode HK digunakan untuk analisa material mikropori dengan diameter < 2 nm. Distribusi ukuran pori dengan metode HK ditunjukkan pada Gambar 4.17



Gambar 4.17 Distribusi ukuran pori dengan metode HK

Gambar 4.17 menunjukkan bahwa ZIF-8/AM100 memiliki distribusi ukuran pori lebih besar dari pada ZIF-8. Distribusi diameter pori untuk ZIF-8 dan ZIF-8/AM100 sebesar 1,2975 dan 1,3125 nm. Nilai distribusi diameter pori menunjukkan bahwa kedua sampel memiliki jenis ukuran pori yaitu mikropori. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Zhang dkk. (2011), yang menunjukkan bahwa material ini termasuk dalam material mikropori dengan adsorpsi-desorpsi tipe I. Berdasarkan klasifikasi *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), material mikropori memiliki diameter pori < 2 nm. Penambahan Al-MCM-41 pada ZIF-8 dapat meningkatkan diameter pori sebesar

0,015 nm. Penambahan diameter pori tersebut dimungkinkan karena ZIF-8 telah teradsorpsi pada permukaan Al-MCM-41.

Luas permukaan merupakan salah satu parameter penting untuk mengoptimalkan aplikasi dari material berpori. Penentuan luas permukaan didasarkan pada molekul  $N_2$  yang teradsorpsi secara sempurna pada lapisan monolayer. Luas permukaan, distribusi diameter pori dan volume pori ditunjukkan pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Luas permukaan, diameter pori rata-rata dan volume pori

Sampel	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Diameter pori rata-rata (nm)	Volume pori ( $cm^3/g$ )
ZIF-8	826,017	0,647	0,457
ZIF-8/AM100	1059,265	0,656	0,565

Berdasarkan Tabel 4.7 ZIF-8/AM100 mempunyai luas permukaan lebih besar dibandingkan dengan ZIF-8. Selain itu, juga terjadi kenaikan volume pori dengan penambahan Al-MCM-41. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian yang dilaporkan oleh Kondo dkk (2012) bahwa penambahan SBA-15 pada Cu-BTC dapat meningkatkan luas permukaan, ukuran pori, dan volume pori dari Cu-BTC. Pada dasarnya, material Al-MCM-41 merupakan material *amorf* dengan pori heksagonal yang seragam dengan ukuran pori 15-100 Å. Selain itu, Al-MCM-41 memiliki luas permukaan yang besar, yaitu  $>700 m^2/g$  dengan volume pori  $>70\%$  (Zhao dkk.,1996). Oleh karena itu, saat material Al-MCM-41 ditambahkan pada ZIF-8 dengan pori mikro, maka akan menambah luas permukaan dan volume dari material yang dihasilkan.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa material ZIF-8 dan ZIF-8 pada pendukung Al-MCM-41 berhasil disintesis dengan metode solvotermal pada suhu 120 °C selama 24 jam. Hasil XRD menunjukkan bahwa material hasil sintesis memiliki puncak karakteristik yang sama dengan puncak karakteristik ZIF-8, yaitu pada  $2\theta = 7,30^\circ$  ;  $10,33^\circ$  ;  $12,56^\circ$  ;  $16,45^\circ$  dan  $17,99^\circ$ . Penambahan Al-MCM-41 pada sintesis ZIF-8 berpengaruh terhadap stabilitas termal dan luas permukaan ZIF-8. ZIF-8 memiliki luas permukaan sebesar  $826,017 \text{ cm}^3/\text{g}$  dan stabil hingga suhu 294 °C. Sedangkan ZIF-8/AM100 memiliki luas permukaan lebih tinggi dari ZIF-8, yaitu sebesar  $1059,265 \text{ cm}^3/\text{g}$  dan stabil hingga suhu 304 °C.

#### **5.2 Saran**

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah perlu dilakukan uji keasaman material hasil sintesis, sehingga diketahui tingkat keasaman Lewis maupun Brønsted katalis yang selanjutnya dapat dioptimalkan aplikasinya sebagai katalis.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## DAFTAR PUSTAKA

- Adamson. (1994). *Physical Chemistry of Surface*. John Wiley & Sons, New York.
- Beck, J.S., Artuli, J.C., Rowth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K., D., Chu, T.W., Olson, D., H., Sheppard., E.W., Mc Cullen, S.B., Higgins, J.B., dan Sclenker, J.L. (1992). A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *American Journal of Chemical Society*, 114, 10834-10843.
- Blin, J., L., Otjacques, C., Herrier, G., Su, Bao-Lian. (2001). Kinetic Study of MCM-41 Synthesis. *International Journal of Inorganic Material*, 3, 75-86.
- Bux, H., Liang, F., Li, Y., Cravillon, J., Wiebcke, M. dan Caro, J. (2009). Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *Journal of American Chemical Society*, 131, 16000–16001.
- Cho, H., Kim J., Kim, S., Ahn W. (2013). High Yield 1-L Scale Synthesis of ZIF-8 Via Sonochemical Route. *Microporous and Mesoporous Materials*, 169, 180-184.
- Choi, J. S., Son, W., J., Kim, J., dan Ahn, W. S. (2008). Metal-Organic Framework MOF-5 Prepared by Microwave Heating: Factors to be Considered. *Microporous and Mesoporous Materials*. 116. 723-731.
- Cravillon, J., Munzer, S., Lohmeier S-J., Feldhoff, A., Huber, K., Wiebcke, M. (2009). Rapid Room Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystal of a Prototypical 60 Zeolitic Imidazolate Framework. *Chemistry Material*, 21, 1410-1412.
- Cravillon, J., Nayuk, R., Springer, S., Feldhoff, A., Huber, K., Wiebcke, M.. (2011). Controlling Zeolitic Imidazolate Framework Nano- and Microcrystal Formation: Insight into Crystal Growth by Time-Resolved in Situ Static Light Scattering. *ACS Publications*, 23, 2130–2141.
- Cravillon, J., Schruder, C.A., Bux, H., Rothkirch, A., Caro, J., Wiebcke, M. (2011) Formate Modulated Solvothermal.

- Synthesis of ZIF-8 Investigated Using Time-Resolved In Situ X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy. *The Royal Society of Chemistry*. 12, 2086-2090.
- Dahane, S., M., Martinez, Galera, M., E., Marchionni, M., M., Socias, Viciana, A., Derdour, M., D., Gil, Garcia. (2016). Mesoporous Silica Based MCM-41 as Solid-phase Extraction Sorbent Combined with Micro-Liquid Chromatography-Quadrupole-Mass Spectrometry for the Analisis of Pharmaceuticals in Water. *Talanta*, 152, 378-391.
- Darmansyah, Hens, Saputra, Simparmin, Br, G., Lisa, Ardiana. (2016). Synthesis and Characterization of MCM-41 from Coal Fly Ash for Tapioca Waste Water Treatment. *ARPJ Journal of Engineering and Aplied Sciences*, 7, 4772-4777.
- Fairen-Jimenez, D., Moggach, S., A., Wharmby, M.T., Wright, P.A., Parsons, S., Düren, T. (2011). Opening the Gate: Framework Flexibility in ZIF-8 Explored by Experiments and Simulations. *Accounts of Chemical Research*, 8900–8902.
- Feng, Q., I., Yanagisawa, K., & Yamasaki, N. (1998). Hydrothermal Soft Chemical Process for Synthesis of Manganese Oxides with Tunnel Structures. *Journal of Porous Materials*, 5, 153-162.
- Furukawa, H., Miller, M., & Yaghi, O. (2007). Independent Verification of the Saturation Hydrogen Uptake in MOF-177 and Establishment of a Benchmark for Hydrogen Adsorption in Metaleorganic Frameworks. *J Mater Chem*, 17, 3197-204.
- Furukawa, H., Cordova, K., E., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. 2013. The Chemistry and Applications of Metal Organic Frameworks. *Science* 341, 1230444.
- Fajrin, Arfyanti. (2016). Sintesis UIO-66 pada Pendukung Silika Mesopori. Skripsi. Kimia ITS.
- Gross, A., F., Sherman, E., Vajo, J.J., (2012). Aqueous Room Temperature Synthesis of Cobalt and Zinc Sodalite Imidazolate Framework. *The Royal Society of Chemistry*, 41, 5458–5460.



- Haber, J., Block, J.H. dan Delmon B.. (1995). Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization. *Pure and Applied Chemistry*, 67, 1257-1306.
- Hapsari, Tia D.. (2015). Sintesis UIO-66 dengan penambahan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Skripsi. Kimia ITS.
- He, Ming, Jianfeng, Yao, Qiu, Liu, Kun, Wang, Fanyan, Chen, Huanting, Wang. (2014). Facile Synthesis Zeolitic Imidazolate Framework-8 from A Concentrated Aqueous Solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 184, 55-60.
- Hertäg, L., Bux, H., Caro, J., Chmelik, C., Remsungnen, T., Knauth, M. dan Fritzsche S. (2011). Diffusion of  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$  in ZIF-8. *Journal of Membrane Science*, 377, 36– 41.
- Hu, Xiaoyan, Xinlong, Yan, Min, Zhou, Sridhar, Komarmeni. (2016). One-step Synthesis of Nanostructured Mesoporous ZIF-8/Silica Composites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 311-316.
- Hui, K., S., C., Y., H., Chao. (2006). Synthesis of MCM-41 from Coal Fly Ash by a Green Approach: Influence of Synthesis pH. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1135-1148.
- Imaninsa, Novicha. (2016). Sintesis ZIF-8 dengan Penambahan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  serta Aplikasinya Sebagai Katalis pada Reaksi Esterifikasi PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*). Skripsi. Kimia ITS.
- Jiang H., Liu B., Lan Y., Kuratani K., Akita T., Shioyama H., Zong F. dan Xu Q. (2011). From Metal-Organic Framework to Nanoporous Carbon: Toward a Very High Surface Area and Hydrogen Uptake. *Journal American Chemical Society*, 133, 11854–11857
- Karagiari, O., Lalonde, M., B., Bury, W., Sarjeant, A., A., Farha, O., K., dan Hupp, J., T. (2012). Opening Up ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers. *Journal of American Chemical Society*.
- Khan, Abedin, Nazmul, Zubair, Hasan, Sung, Hwa, Jhung. (2013). Adsorptive Removal of Hazardous Materials Using Metal-

- Organic Framework. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 444-456.
- Kida, K., Okita, M., Fujita, K., Tanaka, S., Miyake, Y. (2013) Formation of High Crystalline ZIF-8 in an Aqueous Solution. *The Royal Society of Chemistry*.
- Kim, Man, Ji, Ja, Hun, Kwak, Shinae, Jun, Ryoung, Ryo. (1995). Ion Exchange and Thermal Stability of MCM-41. *Journal Physic ChemistryI*, 99, 16742-16747.
- Kondo, A., Takanashi, S., & Maeda, K. (2012). New Insight Into Mesoporous Silica for Nano Metal–Organic Framework. *Journal of Colloid and Interface Science*, 384 , 110-115.
- Kuppler, R. J.m Timmons, D. J., Fang, Q.R., Li, J.R., Makal, T.A., Young, M.D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H., C. (2009). Review: Potential Application of Metal Organic Framework. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 3042-3066.
- Llewellyn, P., Bourrelly, S., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M., & Hamon, L. (2008). High uptakes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in mesoporous metal organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir*, 24 , 45-50.
- Li, C., P., Du, M. (2011). Role of solvents in coordination supramolecular systems. *Chemical Communication* 47, 5958–5972.
- Li Rong-Jian, Julian Sculley, Hong-Chai Zhosu. (2012). Metal-Organic Frameworks for Separation. *American Chemical Society*, 869-932.
- Li, P., Z., Aranishi, K., & Xu, Q. (2012). ZIF-8 Immobilized Nickel Nanoparticles: Highly Effective Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Ammonia Borane. *Chemical Communications*, 48, 3173-3175.
- Ma, Mingyan. (2011). Dissertasion : Preparation and Characterization of Metal Organic Framework for Biological Application. China : Fakultat Fur Chemie and Biochemie, Ruhr Universitat Bochum.
- Mc Cash, E. M. 2000. *Surface Chemistry*. Oxford University Press, Cambridge.

- Misran, H., Singh, R., Begu, S., Yarmo, M. A., (2007), "Processing of Mesoporous Silica Materials (MCM-41) from Coal Fly Ash", *Journal of Materials Processing Technology*, 186, 8-13.
- Nordin, M., H., A., N., A., F., Ismail., A., Mustafa, P., S., Goh, D., Rana and Matsuura. (2014). Aqueous Room Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazole Framework 8 (ZIF-8) with Various Concentrations of Triethylamine. *Royal Society of Chemistry*.
- Noro S. (2013). Metal Organic Framework. In Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition) (eds. J. Reedjik and K. Poeppelemer). *Elsevier*, Amsterdam. 45-71.
- Nguyen, L., T., L., Le, K., K., A., dan Phan, N., T., S. (2012). A Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 Catalyst for Friedel-Crafts Acylation. *Chinese Journal of Catalysis*, 33, 688–696.
- Ordoñez, M., J., C., Balkus, K., J., Ferraris, J., P., dan Musselman, I., H. (2010). Molecular Sieving Realized with ZIF-8/Matrimid Mixed-matrix Membranes", *Journal of Membrane Science*, 361, 28–37.
- Ortiz-Melendez, H., I., L., A., Garcia-Cerda, Y., Olivares-Maldonado, G., Castruita, J., A., Mercado-Silva, Y., A., Perera-Mercado. (2012). Preparation of Spherical MCM-41 Molecular Sieve at Room temperature: Influence of Synthesis Conditions in the Structural Properties. *Ceramic International*, 38, 6353-6358.
- Pan Y., Liu, Y., Zeng G., Zhao L., dan Lai Z. (2011). Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Nanocrystals in An Aqueous System. *Chemical Communication*, 47, 2071–2073.
- Park, K., S., Ni, Z., Cote, A., P., Choi, J., Y., Huang, R., Uribe-Romo, Fernando J., Chae, Hee K., O'Keeffe M., Yaghi, Omar M. (2006). Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 103, 27.

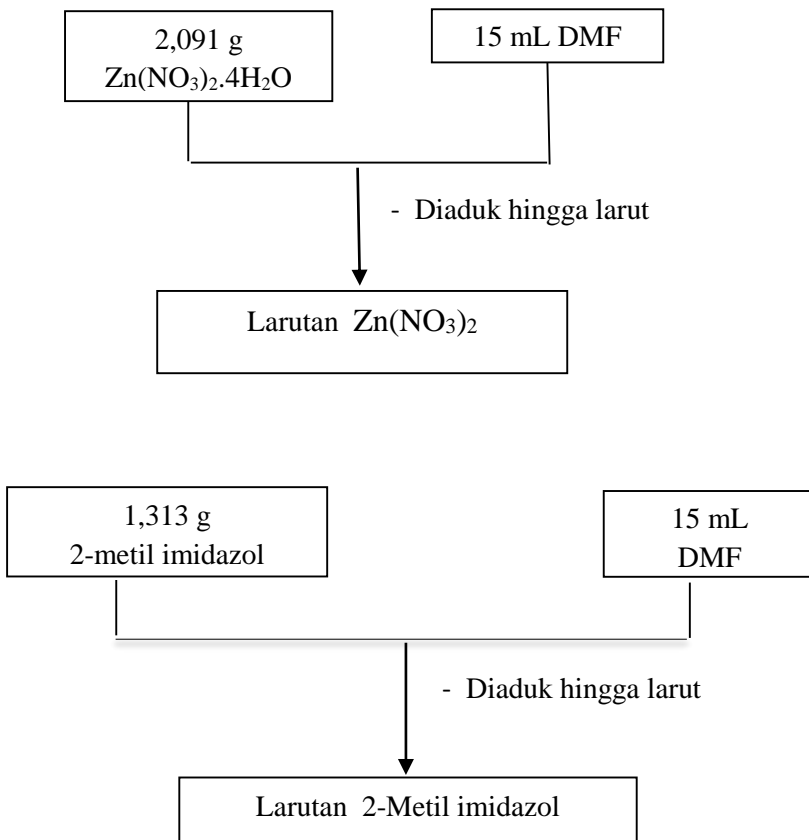
- Park, S., J., Lee S.,Y. (2010). A Study on Hydrogen-storage Behaviors of Nickel-loaded Mesoporous MCM-41. *Journal Colloid Interface*, 346, 194.
- Phan, A., Doonan, C., J., Uribe-Romo, Fernando J., Knobler, C.B., O'Keeffe, M., Yaghi, O., M. (2010). Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 43, 58–67.
- Pinto, M., Dias, S., Pires, J. (2013). Composite MOF Foams: The Example of UiO-66/Polyurethane. *ACS Applied Material Interfaces*, 5, 2360-2363.
- Prasetyoko, D. (2014). Pentingnya mengetahui struktur dan sifat bahan. Surabaya : Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Salam, Abdel, S., Mohamed, Mohamed, A., Beitha, Seham, A., Shaban, Ahmed, M., Elsabagh, Reda, M., Abd, El-Aal, Fathy, Y., El kady. (2015). Synthesis and Characterization of MCM-41 Supported Nano Zirconia Catalysts. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24, 49-57.
- Sayari, A.,Y., Yang. (1999). Expanding the Pore Size of MCM-41 Silicas: Use of Amines as Expanders in Direct Synthesis and Post Synthesis Procedures. *Journal Physical Chemistry B*, 103, 3651–3658.
- Sibilia, P. (1996). Guide to Material Characterization and Chemical Analysis, Second Edition. John Willey-VCH, New York.
- Silverstein, R., M., Webster, F., X., Kiemle, D., J. (2005). Spectrometric Identification of Organic Compound, Seventh Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Sha, Zhou, Sun, J., Chan, H., Jaenicke, S., & Wu, J. (2014). Enhanced Photocatalytic Activity of the AgI/UiO-66(Zr) Composite for Rhodamine B Degradation under Visible-Light Irradiation. *Chem Plus Chem*.
- Sha, Zhou, Sze, H., Chan, O., & Wu, J. (2015). Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/UiO-66 (Zr) Composite with Enhanced Visible-Light Promoted Photocatalytic Activity for Dye Degradation. *Journal of Hazardous Materials*.

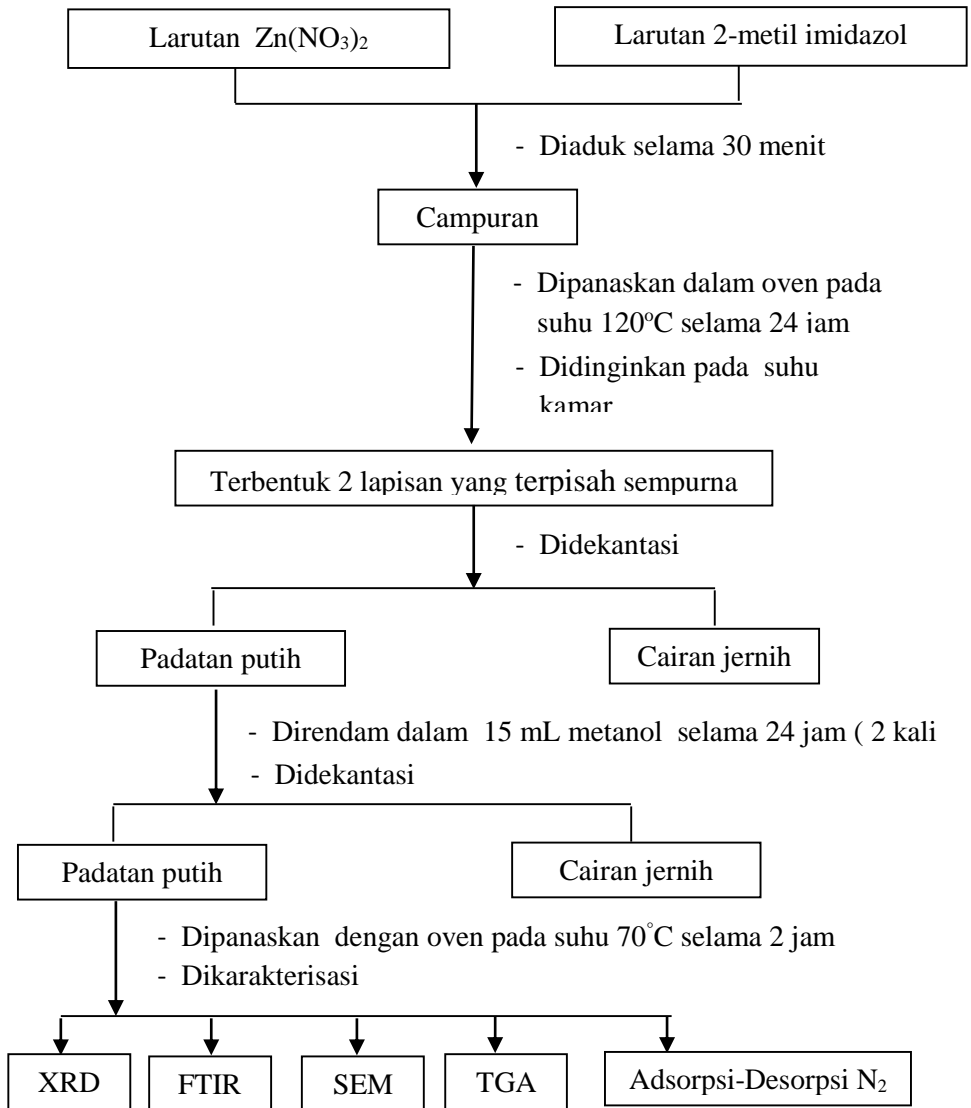
- Shi, Qi, Zhaofeng Chen, Zhengzwei, Song, Prof. Jinping Li, Prof. Jinxiang Dong. (2010). Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by Steam-Assisted Conversion and an Investigation of Their Tribological Behaviors. *Angewandte Chemie*, 50, 672-675.
- Tari, Esmaeilian, Nesa, Azadeh, Tadjarodi, Javad, Tamnanloo, Shohreh Fatemi. (2016). Synthesis and Property Modification of MCM-41 Compositied with Cu(BDC) MOF for Improvement of CO<sub>2</sub> Adsorption Selectivity. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 14, 126-134.
- Tekkaya-Dundar, Eza, Yuda, Yurum, (2016). Mesoporous MCM-41 Material for Hydrogen Storage: A Short Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 9789-9795.
- Tsai, Chih-Wei, Ernie, H., G., Langner. (2016). The Effect of Synthesis Temperature on the Particle Size of Nano-ZIF-8. *Microporous and Mesoporous Materials*, 221, 8-13.
- Venna, S. R., Jasinski, J. B. dan Carreon, M. A., (2010). Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8. *Journal of American Chemical Society*, 132, 18030–18033.
- Wee, H., Lik, Tristan, Lescouet, Julia Fritsh, Fransesco Bonino, Marcuse, Rose, Zhijun, Sui, Eva, Garrier, Dirk, Packet, Silvia Bordiga, Stefan, Kaskel, Moti, Herskowitz, David Farruseng, Johan, A. Martens. (2013). Synthesis of Monoglycerides by Esterification of Oleic Acid with Glycerol in Heterogeneous Catalytic Process Using Thin-Organic Framework Catalyst. *Springer*, 143, 356-363.
- West, A. R., (1989). Solid State Chemistry and Its Application. John Willey & Sons, New York.
- Wickenheisser, Martin, Tanja, Paul, Christoph, Janiak. (2016). Prospect of Monolithic MIL-MOF@poly(NIPAM) HIPE Composite as Water Sorption Material. *Microporous and Mesoporous Materials* 220. 258-269.
- Xie, Z., Yang, J., Wang, J., Bai, J., Yin, H., Yuan, B., & Duan, C. (2012). Deposition of chemically modified  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles for high performance ZIF-8 membrane on a macroporous tube. *Chemical Communications*, 48, 5977-5979.

- Yaghi, M., Omar, Kyo Sung Park, Zheng Ni, Adrien P. Cote, Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J. uribe-Romo, Hee K. Chae, Michael O’Keeffe. (2006). Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *PNAS*, 103, 27.
- Yaghi, O., & . and Chen, B. (2010). High Gas Adsorption Metal Organic Framework. The Regents of The University of Michigan.
- Yan, Xinlong, Xiaoyan Hu, Sridhar, Komarneni. (2014). Facile Synthesis of Mesoporous MOF/Silica Composite. *The Royal Society of Chemistry*, 4, 5701-5704.
- Yang, Min-Ji, Zhao-Pheng Qi, Yan-Shang, Kang, Qing Liu, Wei-Yin Sun. (2016). Effect of Additives on Morphology and Size and Gas Adsorption of Sumof-3 Microcrystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 222, 27-32.
- Yao, J., Chen, R., Wang, K., Wang, H. (2013). Direct synthesis of zeolitic imidazolate framework-8/chitosan composites in chitosan hydrogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, 165, 200– 204.
- Yao, Jianfeng, Ming He, Kun, Wang, Rizhi, Chen, Zhaoxiang, Zhong, Huaning, Wang. (2013). High Yield Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks from Stoichiometric Metal and Ligand Prekursor Aqueous Solutions at Room Temperature. *CrystEngComm*, 15, 3601-3606.
- Yu Ri-Lee, Jun Kim, Wha-Seung Ahn. (2013) Synthesis of Metal Organic Frameworks : A mini review. *Chemical Engineering and Materials Research Information Center*, 30, 1667-1680.
- Zhang, Z., Xian, S., Xi, H., Wang H., dan Li, Z. (2011). Improvement of CO<sub>2</sub> Adsorption on ZIF-8 Crystals Modified by Enhancing Basicity of Surface. *Chemical Engineering Science*, 66, 4878–4888.
- Zhou, H., C., Long, J., R., dan Yaghi, O., M. (2012). Introduction to Metal–Organic Frameworks”, *Chemical Reviews*, 112, 673–67.

## LAMPIRAN A SKEMA KERJA

### A.1 Sintesis ZIF-8

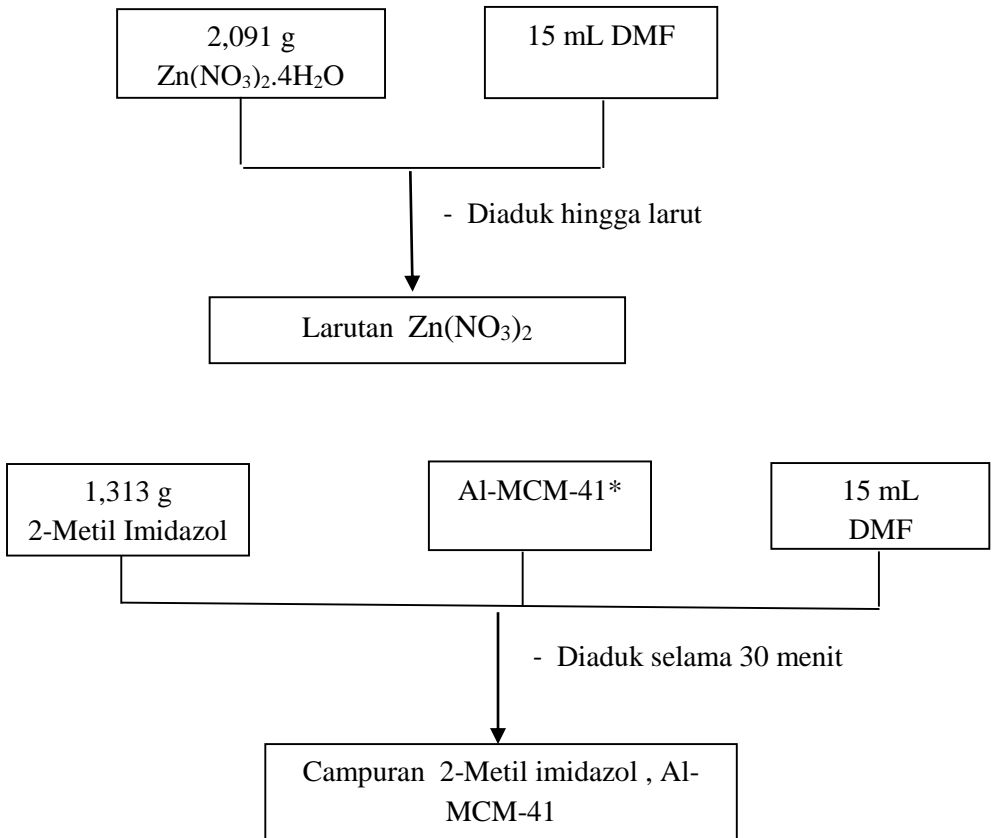




Gambar A.1 Sintesis ZIF-8

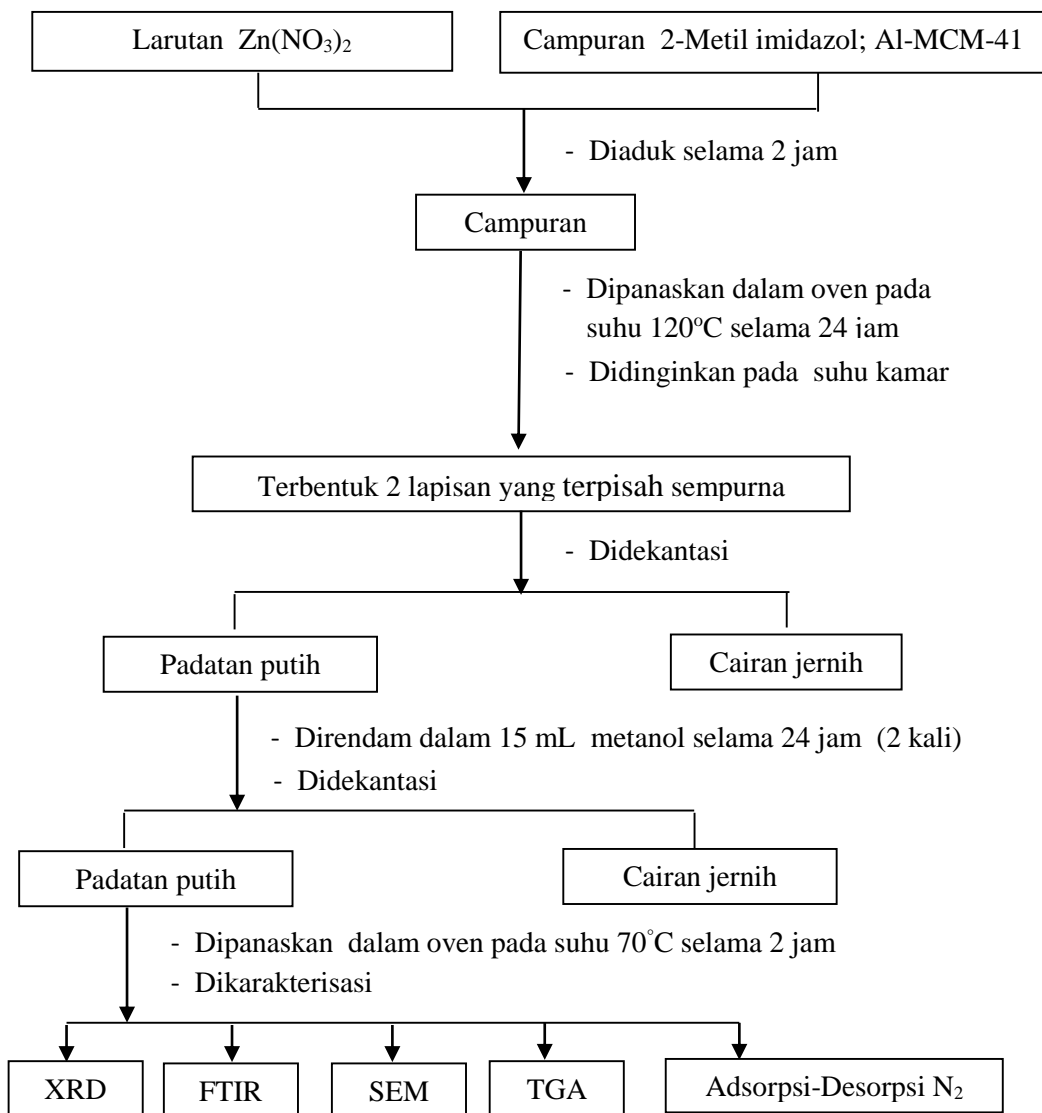


## A.2 Sintesis ZIF-8 pada Pendukung Al-MCM-41



Keterangan:

\* Pada penelitian ini dilakukan variasi massa Al-MCM-41 yaitu : 50 mg, 100 mg, 200 mg dan 400 mg



Gambar A.2 Sintesis ZIF-8 pada pendukung Al-MCM-41

## LAMPIRAN B

### PERHITUNGAN MASSA REAKTAN

#### B.1 Komposisi massa reaktan ZIF-8

Diketahui :

$$\text{Mr Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 261,4472 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr 2-metil imidazol} = 82,1038 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr N}'\text{N-dimetil formamida} = 73,09 \text{ g/mol}$$

$$\rho \text{ N}'\text{N-dimetil formamida} = 0,948 \text{ g/mL}$$

a. Perhitungan massa logam, ligan dan pelarut

Jika digunakan 0,008 mol logam  $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , maka massa logam Zn adalah

$$\begin{aligned} \text{Massa Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} &= \text{mol} \times \text{Mr Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \\ &= 0,008 \text{ mol} \times 261,4472 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

$$\text{Massa Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 2,091 \text{ g}$$

Perbandingan logam : ligan: pelarut adalah 1:2:24,31

$$\begin{aligned} \text{Mol 2-metil imidazol} &= 2 \times \text{mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \\ &= 2 \times 0,008 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{Mol 2-metil imidazol} = 0,016 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa 2-metil imidazol} &= \text{mol} \times \text{Mr 2-metil imidazol} \\ &= 0,016 \text{ mol} \times 82,1038 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

$$\text{Massa 2-metil imidazol} = 1,313 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol N}'\text{N-dimetil formamida} &= 24,31 \times \text{mol Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \\ &= 24,31 \times 0,008 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{Mol N}'\text{N-dimetil formamida} = 0,1944 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa N}'\text{N-dimetil formamida} &= \text{mol} \times \text{Mr DMF} \\ &= 0,1944 \text{ mol} \times 73,09 \text{ g/mol} \\ &= 14,208 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Volume N}'\text{N-dimetil formamida} &= \frac{\text{massa}}{\rho} \\ &= \frac{14,208 \text{ g}}{0,948 \text{ g/mL}} \\ &= 14,98 \text{ mL} \approx 15 \text{ mL} \end{aligned}$$

### LAMPIRAN C

#### PERHITUNGAN KRISTALINITAS

Nilai derajat kristalinitas dihitung dengan perbandingan persentase total 3 puncak karakteristik suatu material dengan persentase total 3 puncak karakteristik suatu material yang memiliki nilai terbesar dengan asumsi 100%. Adapun contoh perhitungan derajat kristalinitas dari material ZIF-8/AM50 adalah sebagai berikut:

Diketahui:

Puncak karakteristik ZIF-8, yaitu :

Puncak 1 = 22070,02

Puncak 2 = 1789,44

Puncak 3 = 8091,54

Total area dibawah kurva = 31951

Puncak karakteristik ZIF-8/AM50, yaitu :

Puncak 1 = 16689,78

Puncak 2 = 566,12

Puncak 3 = 1689, 95

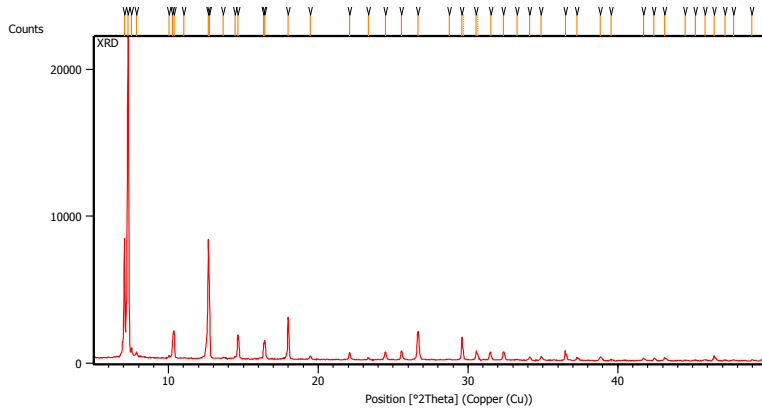
Total area dibawah kurva = 18945,85

Ditanya: Derajat kristalinitas ZIF-8/AM50

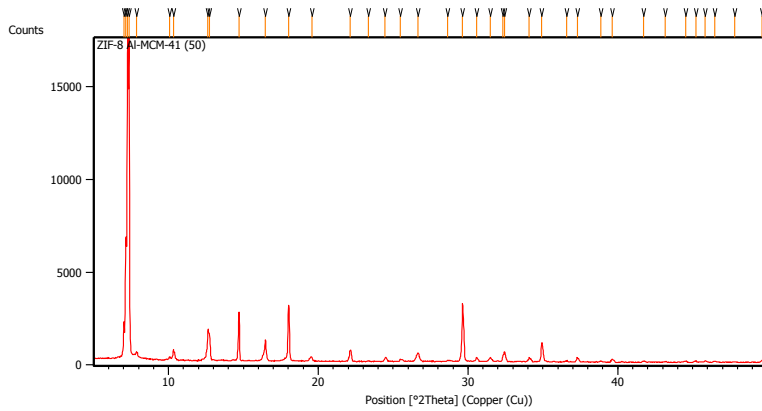
Jawab:

$$\begin{aligned}
 \text{Kristalinitas ZIF-8/AM50} &= \frac{\text{Luas area dibawah kurva yang dicari}}{\text{Luas area dibawah kurva terbesar}} \times 100\% \\
 &= \frac{18945,85}{31951} \times 100\% \\
 &= 59,29\%
 \end{aligned}$$

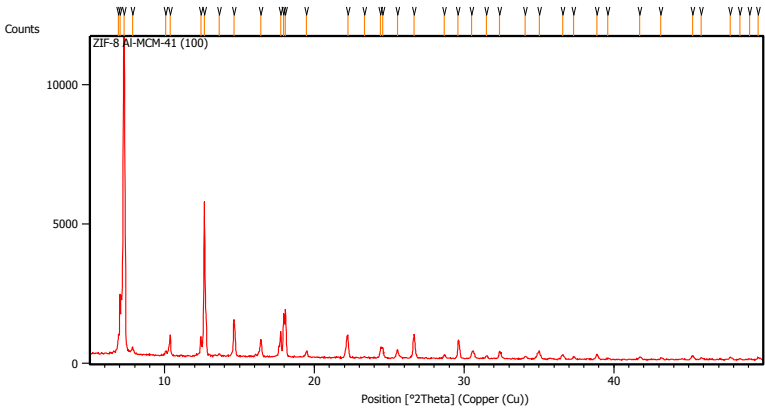
## LAMPIRAN D DIFRASKSI SINAR X



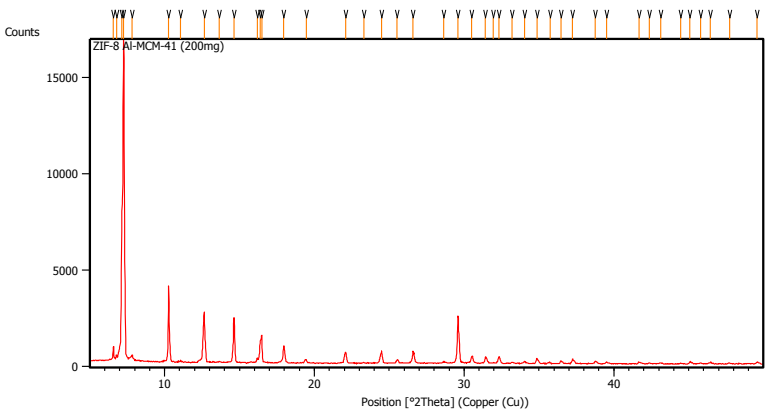
Gambar D.1 Difraktogram ZIF-8



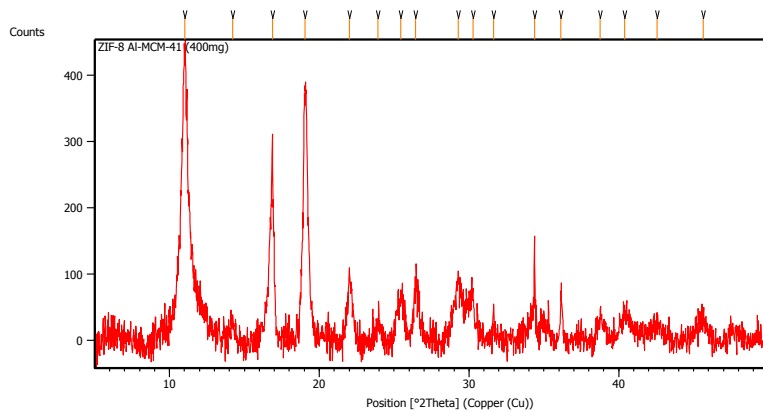
Gambar D. 2 Difraktogram ZIF-8/AM50



Gambar D.3 Difraktogram ZIF-8/AM100

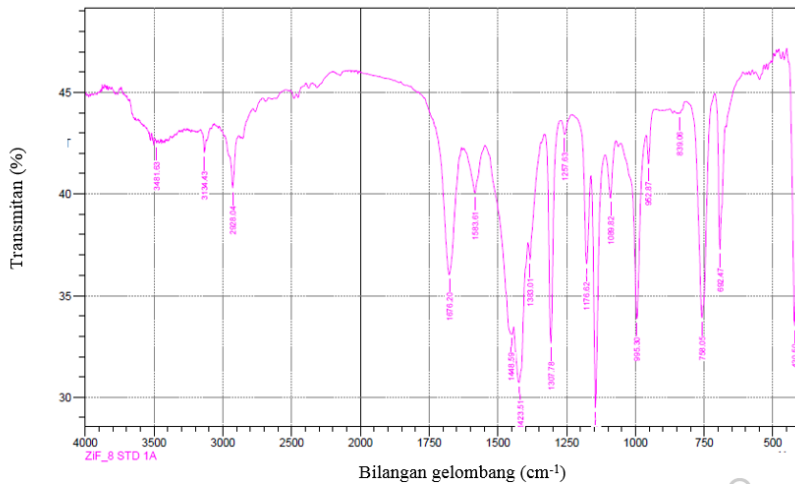


Gambar D. 4 Difraktogram ZIF-8/AM200



Gambar D.5 Difraktogram ZIF-8/AM400

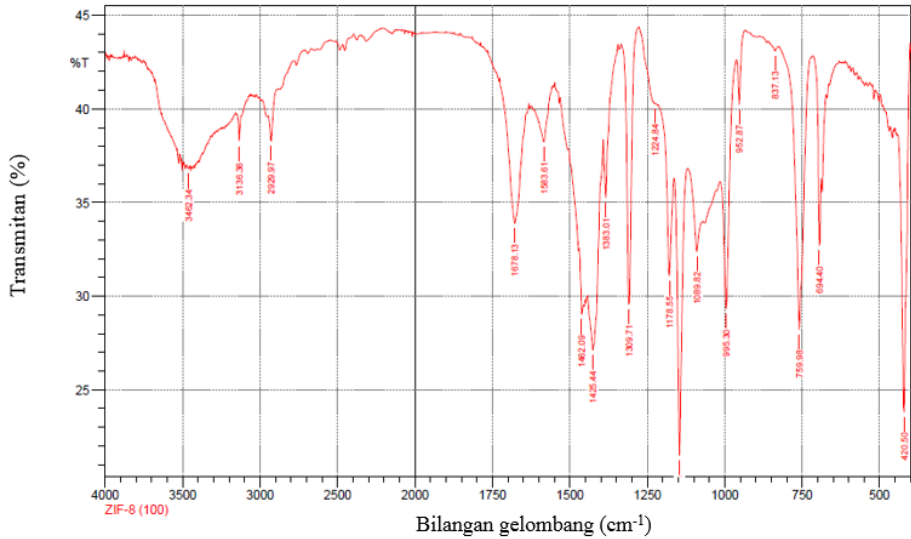
## LAMPIRAN E HASIL FTIR



	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	420,5	33,501	13,899	441,71	401,21	15,752	2,597
2	692,47	37,261	6,88	711,76	673,18	14,758	1,054
3	758,05	33,895	10,869	815,92	711,76	40,266	3,855
4	839,06	43,967	0,132	844,85	815,92	10,254	0,014
5	952,87	41,493	1,746	960,58	931,65	10,61	0,16
6	995,3	33,853	8,9	1053,17	960,58	36,882	2,668
7	1089,82	39,805	2,462	1109,11	1070,53	14,831	0,403
8	1145,75	29,477	11,721	1161,19	1111,03	21,562	2,362
9	1176,62	36,56	4,993	1230,63	1161,19	26,517	0,618
10	1257,63	42,936	0,764	1269,2	1230,63	13,959	0,112
11	1307,78	32,644	10,57	1330,93	1274,99	22,376	2,025
12	1383,01	26,758	1,684	1390,72	1344,43	18,648	0,229
13	1423,51	30,732	4,277	1442,8	1392,65	24,12	1,558
14	1448,59	33,09	0,929	1531,53	1442,8	38,055	0,222
15	1583,61	40,037	2,285	1642,12	1546,96	29,581	0,765
16	1676,2	36,042	6,73	1728,28	1631,82	38,644	3,11
17	2929,04	40,296	1,877	2949,26	2881,75	25,591	0,404
18	3134,43	42,024	0,806	3147,93	3120,93	10,041	0,097
19	3481,63	42,504	0,117	3485,49	3477,77	2,862	0,005

Gambar E.1 Spektrum dan data FTIR ZIF-8



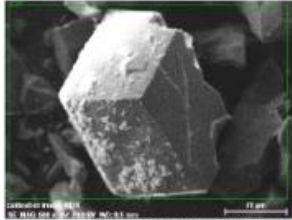


	Peak	Intensity	Corr. Intensity	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Area
1	420,5	23,803	17,899	449,43	401,21	25,566	4,034
2	694,4	32,68	5,002	715,61	688,61	11,005	0,088
3	759,98	28,201	14,811	825,56	717,54	44,732	5,208
4	837,13	43,091	0,324	858,35	827,49	11,214	0,046
5	942,97	40,208	2,968	962,51	935,51	10,031	0,24
6	995,3	29,322	9,194	1014,59	962,51	23,048	1,973
7	1089,82	32,382	2,733	1118,75	1070,53	22,232	0,556
8	1145,75	21,496	15,009	1163,11	1120,68	21,691	3,148
9	1178,55	31,075	6,382	1215,19	1163,11	22,817	1,052
10	1224,84	40,267	0,176	1276,92	1222,91	20,331	0,138
11	1309,71	29,568	14,26	1332,86	1278,85	21,968	2,662
12	1383,01	35,253	4,127	1392,65	1344,43	19,197	0,436
13	1425,44	27,117	5,813	1442,8	1392,65	25,626	2,203
14	1462,09	29,021	1,503	1504,53	1456,3	22,815	0,089
15	1583,61	38,254	1,74	1599,04	1556,61	17,147	0,373
16	1678,13	33,891	7,074	1726,35	1631,83	40,094	3,469
17	2929,97	38,269	1,811	2949,26	2887,53	24,699	0,362
18	3136,36	28,225	1,622	3147,93	3091,99	22,523	0,296
19	3462,34	36,796	0,043	3464,27	3460,41	1,674	0,001

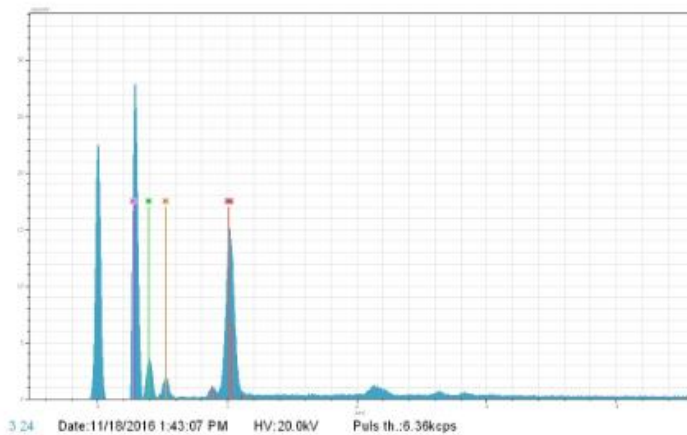
Gambar E.2 Spektrum dan data FTIR ZIF-8/AM100

## LAMPIRAN F HASIL SEM-EDX

### ZIF-8 MURNI



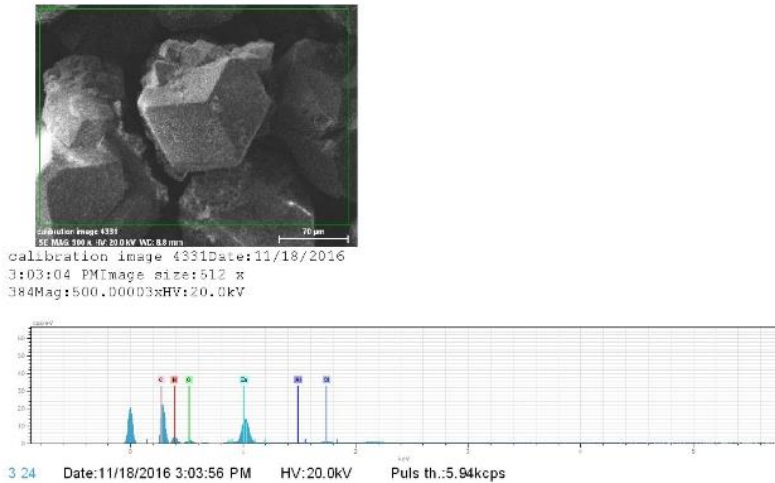
calibration image 4324 Date: 11/18/2016  
1:54:09 PM Image size: 512 x  
384 Magn: 499.99997x HV: 20.0kV



El	AN	Series	Unn.C [wt.%]	Norm. C [wt.%]	Atom.C [at.%]	Error [%]
N	7	K-series	35,34	31,51	40,03	5,5
Zn	30	K-series	33,80	30,14	8,20	1,0
C	6	K-series	27,74	24,73	36,64	3,4
O	8	K-series	15,26	13,61	15,13	2,7
Total :			112,14	100,00	100,00	

Gambar F.1 SEM-EDX ZIF-8

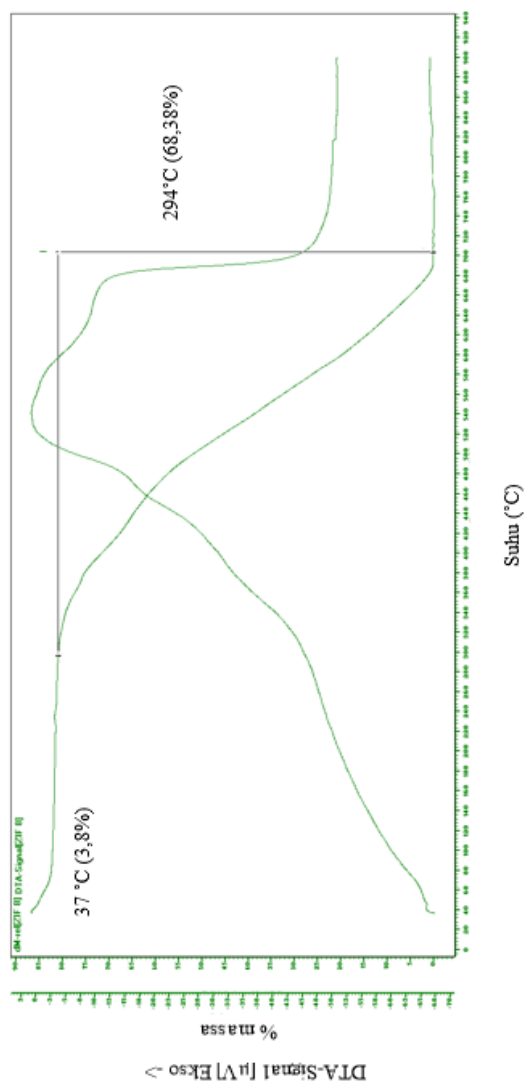
## ZIF-8-Al-MCM-41



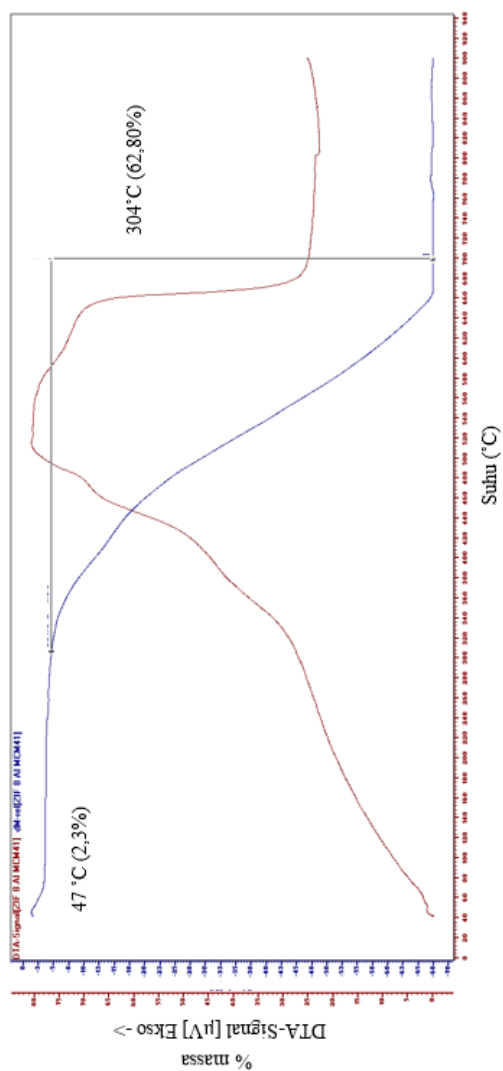
El	AN	Series	Unn.C [wt.%]	Norm. C [wt.%]	Atom.C [at.%]	Error [%]
Zn	30	K-series	39,27	34,73	10,01	1,1
N	7	K-series	34,25	30,29	40,75	5,2
C	6	K-series	23,93	21,17	33,20	2,9
O	8	K-series	15,11	13,37	15,74	2,5
Si	14	K-series	0,48	0,43	0,29	0,1
Al	13	K-series	0,02	0,02	0,01	0,0
Total :			113,07	100,00	100,00	

Gambar F.2 SEM-EDX ZIF-8/AM100

# LAMPIRAN G HASIL TGA



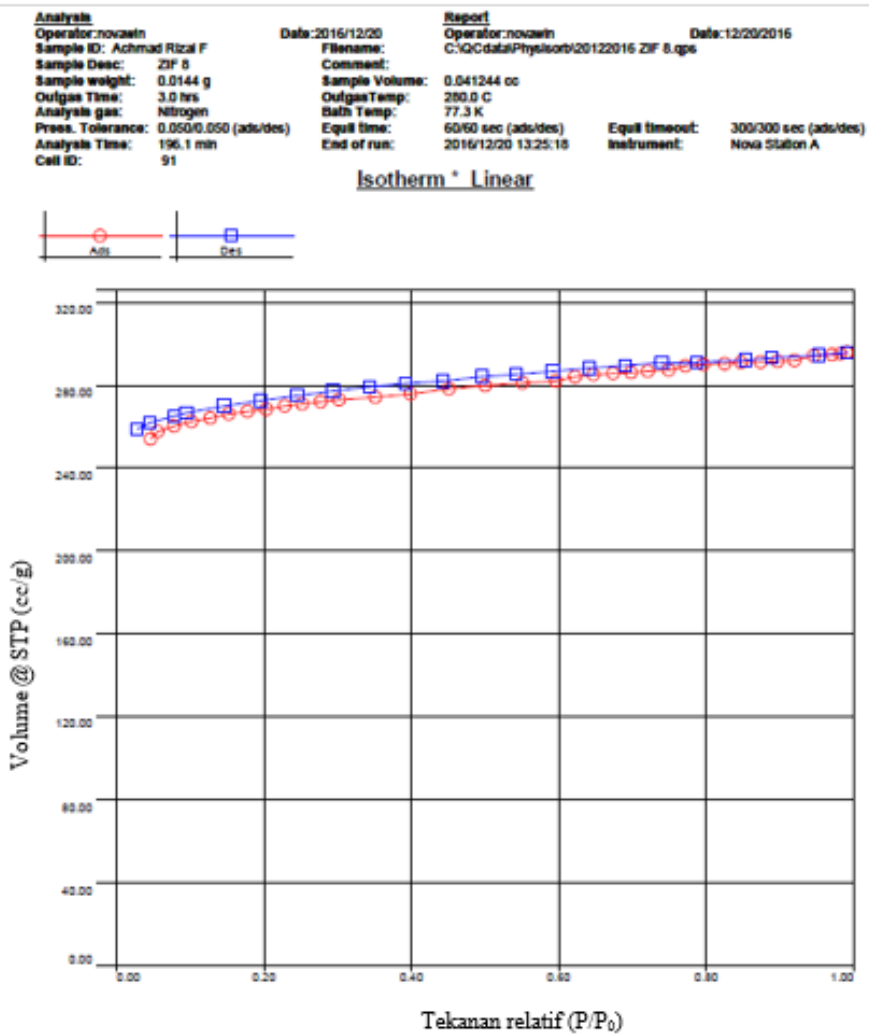
Gambar G.1 Termogram ZIF-8



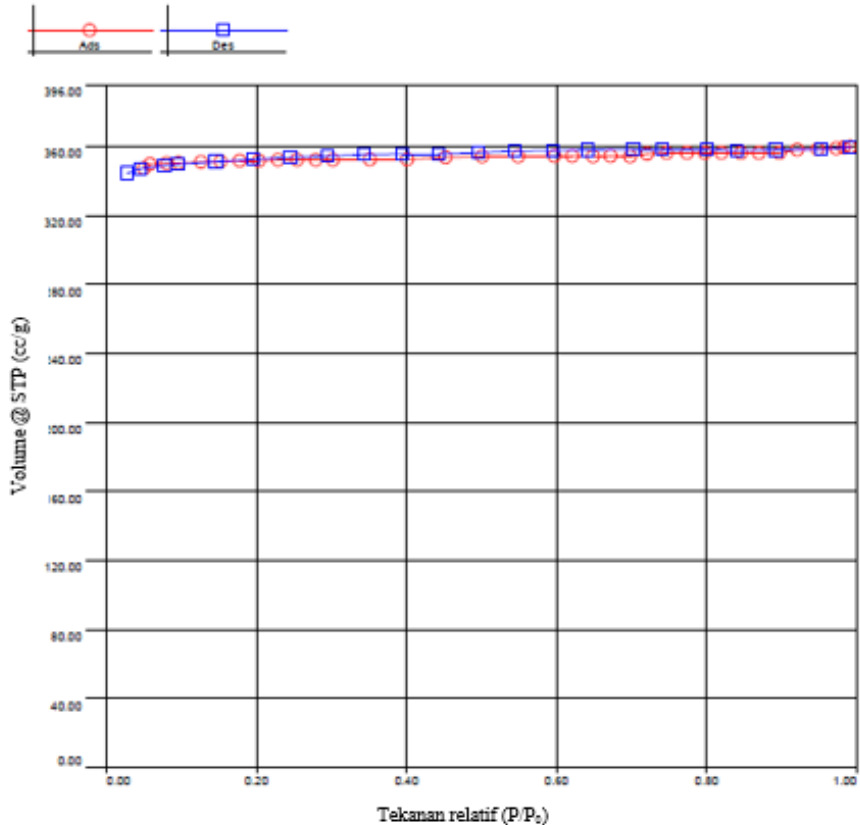
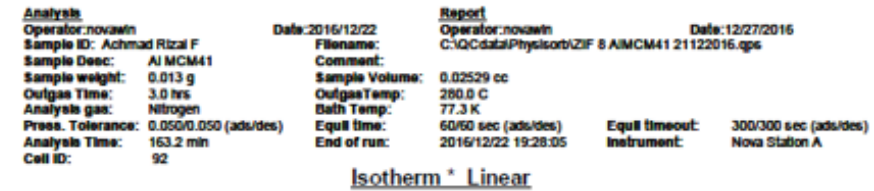
Gambar G.2 Termogram ZIF-8/AM100

## LAMPIRAN H

### ADSORPSI-DESORPSI N<sub>2</sub>



Gambar H.1 Adsorpsi-Desorpsi N<sub>2</sub> ZIF-8



Gambar H.2 Adsorpsi-Desorpsi N<sub>2</sub> ZIF-8/AM100

**“Halaman sengaja dikosongkan”**



## BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Achmad Rizal Firmany, dilahirkan di Mojokerto, 10 Juli 1995, merupakan anak pertama dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal, yaitu MI Ulumuddin (2001-2007), MTs Roudlotun Nasyi'in (2007-2010) dan SMA Negeri 1 Puri (2010-2013). Penulis diterima di Jurusan Kimia-ITS Surabaya melalui jalur SNMPTN undangan dan terdaftar dengan NRP 1413 100 010.

Selama kuliah, penulis aktif di Badan Eksekutif Mahasiswa ITS (BEM ITS) sebagai staf ITS *Education Care Center* (IECC) (2014-2015), Badan Eksekutif Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (BEM FMIPA) sebagai staf ahli Badan Koordinasi (Bakor) Pemandu (2015-2016) dan Himpunan Mahasiswa Kimia ITS sebagai Kepala Departemen Sosial (2015-2016). Selain itu, Penulis merupakan Peserta aktif LKMM PraTD FMIPA ITS (2013), LKMM TD HIMKA ITS (2014), PP LKMM VIII FMIPA ITS (2014). LKMM TM FMIPA ITS (2015) dan Fasilitator LKMM TM ITS (2016) di ITS. Selama masa studi di ITS, penulis aktif dalam berprestasi dalam bidang keilmiah. Adapun prestasi yang pernah dicapai adalah Juara 2 Olimpiade Sains Nasional (OSN) Pertamina Kategori Proyek Sains (2014). Di Jurusan Kimia ITS, Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dalam menyelesaikan Tugas Akhir jenjang S1 dibawah bimbingan Dra. Ratna Edianti MS. Ph.D. Segala kritik dan saran bagi Penulis dapat dihubungi melalui email [arizal.firmany10@gmail.com](mailto:arizal.firmany10@gmail.com).